

Identifizierung sehr kleiner Mengen von
Barbituratgemischen durch Vakuumsublimation,
Komplexbildung und kristalloptische Bestimmung.

Lore Vogel
aus Sommersdorf
1959

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Identifizierung sehr kleiner Mengen von Barbituratgemischen
durch Vakuumsublimation, Komplexbildung und kristalloptische
Bestimmung.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
zu
Erlangen



Vorgelegt von
Lore Vogel
aus Sommersdorf
1959

Gedruckt mit Erlaubnis der
Medizinischen Fakultät der Universität Erlangen

Dekan: Professor Dr. med. F. Heim

Referent: Professor Dr. med. et phil. E. Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Okt. 1959

Inhaltsverzeichnis.

	<u>Seite</u>
I. Einleitung.....	5
II. Allgemeines über Mischkristalle.....	9
III. Eigene Untersuchungen.....	15
IV. Sublimation der einzelnen Substanzen	
A. Reinsubstanzen.....	24
B. Gemische von Barbituraten.....	38
C. Gemische, welche Substanzen mit einer von Barbitursäurederivaten abweichenden chemischen Zusammensetzung enthalten.....	62
V. Besprechung der Ergebnisse.....	71
VI. Zusammenfassung.....	75
VII. Literaturverzeichnis.....	77



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

I. Einleitung.

Barbiturate gewannen in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung, da sie einerseits therapeutisch sehr vielseitig und häufig zur Anwendung gelangen, andererseits gleichzeitig die Zahl der Todesfälle durch Selbstmord und chronischen Mißbrauch der Barbiturate dauernd ansteigt.

Für die Toxikologie ergibt sich daraus die Notwendigkeit, Methoden zu suchen, welche auf möglichst einfache Weise eine Feststellung auch noch kleinster Mengen von Barbituraten erlauben. Weiter wäre es wünschenswert, wenn man für die große Anzahl von Barbitursäurederivaten spezifische Nachweismethoden besäße, die es gestatten, die einzelnen Präparate gesondert zu identifizieren, selbst dann, wenn mehrere davon in einer Ausgangssubstanz gleichzeitig enthalten sein sollten.

In der vorliegenden Versuchsreihe wurde geprüft, ob sich mehrere zugleich nebeneinander vorliegende Barbiturate durch Vakuumsublimation und eine Komplexbildungsreaktion nach Lüdy-Tenger unterscheiden lassen oder ob sich Mischformen ausbilden, in denen die Ausgangssubstanzen nicht mehr ohne weiteres zu erkennen sind.

Für die Identifizierung von Barbituraten stehen mehrere Methoden zur Verfügung, die im Folgenden kurz genannt seien:

Die Bestimmung auf chemischem Wege ist lediglich für Vorversuche geeignet, da die bis jetzt bekannten Reagenzien, wie sie z. B. von Zwicker, Bodendorf, Oettel u. a. verwendet wurden, mit Barbituraten nur Gruppenreaktionen ergeben. Für die toxikologische Praxis sind aber spezifische Reaktionen erforderlich.

Die Papierchromatographie gestattet zwar getrennte Bestimmung der einzelnen Präparate, doch nimmt sie relativ viel Zeit in Anspruch.

Die Farbreaktionen nach Turfitt eignen sich ebenfalls wenig für die Praxis. Sie sind gegen Verunreinigungen sehr empfindlich, die Farben ändern sich mit der verwendeten Menge der Ausgangssubstanzen und gerade bei den häufig gebrauchten Barbituraten fallen die Reaktionen oft negativ aus.

Als die beste und am raschesten zum Ziel führende Methode

gilt die Feststellung kristalloptischer Daten der entsprechenden Substanzen, die auch bei den vorliegenden Versuchen angewendet wurde. Dafür kommen in Frage:

1. Vakuumsublimation und kristalloptische Untersuchung des Sublimates.
 2. Komplexe Schwermetall - Alkali - Halogen - Reaktionen und kristalloptische Untersuchung der Komplexe.
 3. Mikrosublimation und kristalloptische Untersuchung des Sublimates.
1. Der Vakuumsublimation und kristalloptischen Untersuchung des Sublimates bedient man sich in der Toxikologie gern und mit gutem Erfolg. Die Methode erfordert nur geringen Zeitaufwand. Barbiturate bilden schon in Mengen von wenigen mg sehr schön ausgeprägte Kristalle, die für die einzelnen Präparate in vielen Fällen spezifisch sind. Die charakteristischen Formen entstehen auch dann noch, wenn als Ausgangssubstanz verunreinigtes Material wie etwa Extrakte aus biologischen Flüssigkeiten vorliegt. Unter entsprechenden Bedingungen (A. Janus) läßt sich eine Ausbeute bis maximal 90 % erzielen. Die Sublimation bewirkt daneben eine weitgehende Reinigung der vorliegenden Substanzen. Nach der kristalloptischen Untersuchung steht das Sublimat für weitere Bestimmungen unverändert zur Verfügung.
2. Barbiturate bilden mit Schwermetall - Alkali - Halogen - Reagenzien Komplexe, die ebenfalls für die einzelnen Präparate weitgehend spezifisch sind, worauf Lüdy - Tenger 1944 als erster hinwies. Lang und Stephan, Brandstätter, Arnold, Pfannkuche u. a. bauten die Methode, z. T. mit eigenen Reagenzien, weiter aus.

Es scheint sich nicht um eine chemische Reaktion zu handeln, sondern um eine Anlagerung des Barbiturates an das Reagens, denn die Ausgangssubstanz kann mit Wasser wieder ausgewaschen werden und läßt sich dadurch in unveränderter Form zurückgewinnen. Auch zahlreiche andere Pharmazeutika mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, z. B. die

Sulfonamide (W. Arnold), entwickeln charakteristische Komplexe.

Die Methode basiert auf dem Dragendorff - Reagens, das von Lüdy - Tenger modifiziert wurde. Inzwischen kam eine große Anzahl weiterer Reagenzien hinzu, von denen hier nur "Bi-J", "Bi-Br", "Ag-K-J", "Fe-Cl-J", "Cu-J", "Bi-NO₃-J" genannt seien. Die Abkürzungen wurden von den Autoren angegeben, die das betreffende Reagens als erste gebrauchten; dort sind auch Angaben über die nähere Zusammensetzung zu finden.

In der vorliegenden Versuchsreihe wurde ausschließlich das von Lüdy - Tenger angegebene, als "Fe-Cl-J" abgekürzte Reagens folgender Zusammensetzung verwendet:

Ferr. sesquichlorat. sol.	3,0
Acid. hydrochloric. conc.	1,0
Kal. jodat.	3,0
Aqu. dest.	ad 10,0

Es reagiert rasch mit den meisten Barbituraten unter Bildung typisch ausgeprägter Kristalle, die häufig eine sichere Identifizierung erlauben. Nur in einem Fall wurde in der hier durchgeführten Versuchsreihe noch "Bi-J" verwendet, da mit "Fe-Cl-J" keine Komplexe entstanden waren.

W. Fahr erwähnt, daß zuweilen Ähnlichkeit zwischen den Komplexen und der sublimierten Ausgangssubstanz bestehe.

U. Janitzki betrachtet die beiden Reagenzien "Fe-Cl-J" und "Cu-J" als die geeignetsten für die Identifizierung von Barbituraten. Verwendet man nur eines von beiden, so könne man zuweilen auch bei verschiedenen Substanzen sehr ähnliche Kristalle erhalten, so daß die Unterscheidung schwierig werde. Doch seien Unklarheiten durch Heranziehung des zweiten Reagenzes leicht zu klären.

3. Mikrosublimation und Schmelzpunktbestimmung sind für eine sichere Identifizierung allein nicht ausreichend, worauf besonders M. Brandstätter wiederholt hingewiesen hatte. Die Mikrosublimatate vieler Barbiturate sehen sich sehr ähnlich - wir fanden diese Angabe bei unseren Versuchen weitgehend bestätigt - und auch die Schmelzpunkte liegen oft nahe beisam-

men. Aus diesem Grunde sind auch Bestimmungen von Mischschmelzpunkten oder eutektischer Temperatur in vielen Fällen nicht verwertbar. Störend wirkt weiter die Polymorphie vieler Barbiturate, da jede Modifikation einen eigenen Schmelzpunkt aufweist.

Als zusätzliche Untersuchung und zur ersten Orientierung bei Identifizierung einer unbekannten Substanz kann die Schmelzpunktbestimmung jedoch wertvolle Hinweise liefern.

Leider werden diese rasch und einfach zu handhabenden Untersuchungsmethoden durch einige Eigenschaften mancher Substanzen kompliziert, die gerade bei Barbituraten zuweilen sehr stark entwickelt sind:

Als Polymorphie wird die Erscheinung bezeichnet, daß eine kristalline Substanz bei gleichbleibender chemischer Beschaffenheit in mehreren Kristallarten - Modifikationen - auftritt, die in ihren physikalischen Eigenschaften teilweise stark differieren. (L. Kofler). Diese Modifikationen können ineinander übergehen. Bei enantiotropen Formen ist dieser Vorgang in Abhängigkeit von der Temperatur reversibel, während monotrope Formen sich nur in einer Richtung umzuwandeln vermögen. Je nach ihrer Beständigkeit spricht man von stabilen oder instabilen Modifikationen. Die Polymorphie ist bei manchen Barbituraten stark ausgeprägt, so sind z. B. von Veronal allein vier Modifikationen bekannt.

Umgekehrt können zwei chemisch verschiedene Substanzen gleiche Kristallformen aufweisen, was als Isomorphie bezeichnet wird. Auch dies ist bei Barbituraten nicht selten, wie von M. Brandstätter des öfteren betont wurde. Meist allerdings ähneln sich die Kristalle nur, sind aber bei näherer, insbesondere kristalloptischer Untersuchung doch zu trennen.

Werden für die Untersuchung Extrakte aus biologischem Material herangezogen, so ist zu berücksichtigen, daß Abbauprodukte von Barbituraten wieder eigene Kristallformen besitzen können.

Weiter ist daran zu denken, daß bei Sublimation einer Substanz Zersetzung eintreten kann. Doch dürfte diese Möglichkeit bei Barbituraten selten sein; wir fanden bei unseren Versuchen keinen derartigen Fall.

Liegen zwei Substanzen gleichzeitig nebeneinander vor, so können sie Reaktionen eingehen, die durch ihre chemischen Eigenschaften allein nicht zu erklären sind. Hierzu ist vor allem die Bildung von Mischkristallen zu rechnen. Schon 1922 hatte M. Brandstätter darauf hingewiesen, daß gerade wegen des häufigen Vorkommens von Polymorphie und Isomorphie bei Sarracitaten in vielen Fällen Mischkristallbildung zu erwarten sei. Diese Eigenschaft näher zu untersuchen soll Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein.

II. Allgemeines über Mischkristalle.

Hier sei die Definition des Begriffes nach H. Haas wiedergegeben:

"Sind zwei Substanzen auch in kristallinem Zustand ineinander löslich, d. h. ist jedes beliebige Molekül einer kristallinen Substanz A unter Erhaltung des Kristallgitters durch ein Molekül der Substanz B ersetzbar, so spricht man von Mischkristallbildung".

Als Charakteristikum wird demnach, auch von anderen Forschern, angegeben, daß jedes beliebige Molekül ersetzt werden kann, d. h. die Gastkomponente ist in einem Mischkristall gleichmäßig nach rein statistischen Gesetzen über das Wirtsgitter verteilt. Deshalb wurden Mischkristalle auch als "feste Lösungen" bezeichnet, da die gelösten Moleküle annähernd über das Lösungsmittel verteilt seien. Kennzeichnend für einen Mischkristall ist ferner, daß das Gitter des Wirtskristalls erhalten bleibt.

Mischkristallbildung ist unabhängig von chemischer Zusammensetzung und Bindungsart der reagierenden Substanzen. Sie kann zwischen Isotypen, homotypen und heterotypen Stoffen eintreten, d. h. zwischen Stoffen, deren Kristallgitter gleich, ähnlich oder völlig verschieden geartet sind. Mischkristalle können als eine besondere Art von Isomorphie betrachtet werden, wie auch umgekehrt ihre Bildung durch Isomorphie begünstigt wird.

Die Mischbarkeit zweier oder mehrerer Substanzen kann be-

grenzt oder unbegrenzt sein. Im ersteren Falle bilden sich Mischkristalle nur bei Mischung bis zu einem bestimmten Prozentsatz. Bei polymorphen Stoffen können u. U. zwei oder mehrere Reihen von Mischkristallen nebeneinander entstehen, wobei stabile oder instabile Modifikationen sowohl unter sich als auch je eine stabile und instabile miteinander zu reagieren vermögen. Der entstehende Mischkristall kann, auch wenn er aus instabilen Modifikationen gebildet wurde, durchaus beständig sein.

Als Vorstufe zur Mischkristallbildung sieht A. Neuhaus die orientierten Substanzabscheidungen an. Für deren Zustandekommen genügt bereits eine eindimensionale Übereinstimmung der Gitterstruktur, während für Mischkristallbildung, wie an späterer Stelle noch erwähnt wird, dreidimensionale Ähnlichkeit Voraussetzung ist. Zuweilen wachsen bei orientierten Substanzabscheidungen in der Kontaktzone auch Mischkristalle auf.

Um eine Einteilung der verschiedenen Arten von Mischkristallen haben sich besonders H. Winkler und H. Schneiderhöhn bemüht. Sie gingen dabei von dem Gitterbauplan bzw. der Lage der Gastmoleküle im Wirtsgitter aus. Ihre Arbeiten liegen der folgenden Übersicht zugrunde:

1. Normale Mischkristalle (hierbei handelt es sich ausschließlich um Kristalle mit Ionenbindung).

- a) Bei einfacher Substitution werden Anionen oder Kationen eines Kristalls durch die gleiche Anzahl gleichwertiger Ionen eines anderen Kristalls ersetzt. Alle vorhandenen Gitterplätze sind vollständig belegt.

Gekoppelte Substitution liegt vor, wenn zwei verschiedener Ionen eines Kristalls durch zwei andere so ersetzt werden, daß die Summe der Wertigkeiten gleich bleibt. Das am häufigsten zitierte Beispiel für diese Erscheinung ist der Ersatz von Na- und Si-Ionen des Natronfeldspats durch Ca- und Al-Ionen des Kalkfeldspats. Solche Substanzen, die sich gegenseitig vertreten können, werden als diadoche Elemente bezeichnet.

- b) Es können auch Lücken im Wirtsgitter zusätzlich ausgefüllt werden oder Plätze im Kristallgitter freibleiben, wie es

bei der Additions- bzw. Subtraktionssubstitution der Fall ist. Die erstere Möglichkeit tritt beispielsweise ein, wenn ein zweiwertiges Ion durch zwei einwertige ersetzt wird. Bei der Subtraktionssubstitution liegen die Verhältnisse umgekehrt.

- c) Bei der sog. Divisionssubstitution begeben sich die Moleküle der Gastkomponente an Zwischengitterplätze, d. h. an ungleichnamige Gitterplätze. H. Schneiderhöhn spricht von Einlagerungsmischkristallen und unterscheidet solche mit fester Bindung und stabiler Lage der eingelagerten Moleküle von Kristallen mit "vaguebindierenden Fremdbausteinen".
2. Die echten Ersatzmischkristalle entstehen aus Substanzen mit verschiedenartiger Bindung, wobei jedoch der Gitterbauplan des Wirtskristalls unverändert bleibt.
 3. Metallische Mischkristalle stellen die Legierungen dar.
 4. H. Schneiderhöhn führt als weitere Gruppe noch sog. anomale Mischkristalle an, die die genannten Daten nur teilweise erfüllen.

Die Bedingungen für das Zustandekommen von Mischkristallen sind bis jetzt nur zum Teil bekannt. Von Bedeutung ist die Größe der beteiligten Gitterbausteine. Unterscheiden sich ihre Ionenradien um mehr als etwa 15 % voneinander, so können sich wohl noch Mischkristalle bilden, besonders bei höherer Temperatur, doch sind diese unvollständig und wenig stabil.

Für metallische Mischkristalle ist das Verhältnis: Bindungselektronen zur Anzahl der vorhandenen Atome ausschlaggebend. Geht die Elektronenkonzentration über einen bestimmten Wert hinaus, so wird das vorliegende Gitter unbeständig.

Als weitere Bedingung neben den Größenverhältnissen muß nach V. M. Goldschmidt (zitiert von H. Winkler) der gleiche oder ein ähnlicher Gittertyp bei beiden Komponenten vorliegen. Unterscheiden sich die Kristallgitter stärker, so können trotzdem noch Mischkristalle zustandekommen, wenn die beiden Substanzen ein wesentliches Baugerüst gemeinsam haben (z. B. die gleiche Hauptbindungsart) oder zwischen beiden Gittern geringe energetische Unterschiede bestehen.

Weiterhin ist die Bildung von Mischkristallen abhängig von

Druck, Temperatur und Konzentration, worauf L. Kofler hinwies. Diese Angabe bezieht sich jedoch nur auf Mischkristalle, die aus Lösungen oder Schmelzen gewonnen wurden; über Vakuumsublimation wurde nichts erwähnt.

Mit Ausnahme der exothermen metallischen entstehen die Mischkristalle unter Freisetzung von Wärme und entmischen sich bei sinkender Temperatur, wobei die eine Komponente unlöslich werden oder sich in eine andere Modifikation umwandeln kann. Daß die Mischbarkeit zweier Substanzen begrenzt oder unbegrenzt sein kann, wurde bereits erwähnt.

Mischkristalle zeichnen sich durch einige besondere Eigen-schaften aus. Sie besitzen einen einheitlichen, exakt bestimm-
baren Schmelzpunkt, der lediglich in Abhängigkeit von der jewei-
ligen Konzentration schwankt. L. Kofler erwähnt, daß Kristalle aus lückenlos mischbaren Substanzen im Kontaktpräparat¹ in der Regel nach Typ I, II oder III nach Roozeboom schmelzen, während bei begrenzt mischbaren Stoffen Typ IV oder V zu finden seien.

Ein Mischkristall ist voll von Baufehlern, so daß er als ein besonders hoher Grad von Verunreinigung angesehen werden kann. Dies hat häufig optische Anomalien zur Folge, die sich in Veränderungen im Laue - Diagramm oder in anomaler Doppelbre-
chung äußern.

Während auf anorganischem Gebiet über Mischkristalle bereits sehr viel gearbeitet wurde, ist über solche aus organischen Sub-
stanzen relativ wenig bekannt.

1927 konnte P. Pfeiffer nachweisen, daß in dem Präparat "Veramon" eine Molekülverbindung aus Pyramidon und Veronal im Verhältnis 2 : 1 vorliegt. Doch handelt es sich hier noch nicht um Mischkristalle, denn er definiert Molekülverbindung als "den Aneinanderschluß selbständig existenzfähiger Moleküle durch Nebenvalenzen".²

¹ L. Kofler verwendet diese Methode zur Anfertigung von Schmelz-
diagrammen, er schreibt hierzu: "Bei der Kontaktmethode wird die
Mischzone zweier zwischen Objektträger und Deckglas sich berüh-
render Stoffe bei Temperaturänderungen unter dem Mikroskop be-
trachtet".

² Der Begriff "Molekülverbindung" scheint zuweilen auch in einem

M. Brandstätter untersuchte 1942 an Hand von Kontaktpräparaten acht Gemische aus je zwei Barbituraten auf ihre Fähigkeit zu Mischkristallbildung hin. Alle acht Kombinationen waren mischbar, und zwar sowohl je zwei stabile als auch zwei instabile oder je eine stabile und instabile Modifikation. Bei zweifach substituierten Barbituraten mit einem gemeinsamen Substituenten seien Isomorphie und Mischkristallbildung besonders häufig beobachtet worden. Bei Polymorphie entstanden zuweilen zwei Reihen lückenloser Mischbarkeit. Als Sonderfall wird die Kombination Äthyl-propyl- und Äthyl-(1-methyl-butyl)-barbitursäure angeführt, wobei sich eine Molekülverbindung gebildet habe, die mit jeder der beiden Ausgangssubstanzen lückenlos mischbar war. In den Schmelzdiagrammen waren am häufigsten Typ I und III nach Roozeboom vertreten, seltener Typ IV und V.

A. Kofler prüfte 1942 Naphthalin, 6-Naphthol und β -Naphthylamin und fand auch bei diesen Stoffen lückenlose Mischbarkeit im Kontaktpräparat, in einem Fall wieder über eine Molekülverbindung.

M. Brandstätter untersuchte 1944 2,4-Dinitrophenylhydrazone im Kontaktpräparat und fand zahlreiche Fälle von Mischbarkeit.

M. F. W. Dunker gewann 1953 aus alkoholischer Lösung eine Verbindung aus Theophyllin und Luminal. Eine Reihe weiterer, ähnlich gebauter Barbiturate soll keinen Reaktionskomplex³ mit Theophyllin gebildet haben. Lediglich Thiophenobarbital gab noch eine Molekülverbindung³. Dunker prüfte die Beständigkeit dieser Verbindungen in verschiedenen Lösungen.

T. Higuchi beschrieb 1954 einen Komplex³ aus Polyvinylpyrrolidon und Luminal, den er aus Lösung erhalten hatte.

Im gleichen Jahr untersuchte T. Higuchi das Verhalten von Coffein in Bezug auf Komplexbildung mit anderen Pharmazeutika, u. a. auch Luminal und Veronal. Er erhielt in beiden Fällen eine Verbindung im Gegensatz zu Higgins und Dunker, welche Luminal bzw. Veronal und Coffein als nicht miteinander reagierend beschrieben hatten. Er bringt noch einige Angaben über Mengenverhältnisse der Gemische und Stabilitätskonstanten.

von dieser Definition abweichenden Sinne gebraucht zu werden.
Es geht aus der Arbeit nicht hervor, was unter "Reaktionskomplex", "Molekülverbindung", "Komplex" zu verstehen sei.

L. Kofler zitierte 1954 die oben genannten Versuche von M. Brandstätter, denen er noch zwei weitere Kombinationen aus je zwei Barbituraten hinzufügte.

U. Janitzki untersuchte 1953 drei Barbituratgemische mit Schwermetall - Alkali - Halogen - Reagenzien, doch beschränkte sie sich auf eine Beschreibung der entstandenen Kristalle; auf die Frage der Mischkristallbildung wurde nicht eingegangen. Es scheint sich bei den Komplexen um Mischformen gehandelt zu haben.

Obwohl das häufige Vorkommen von Polymorphie und Isomorphie bei Barbituraten auf eine Fähigkeit zu Mischkristallbildung schließen läßt, ist über dieses Gebiet sehr wenig bekannt. Nur M. Brandstätter und L. Kofler hatten Gemische aus zwei Barbituraten daraufhin untersucht. Trotz ihrer interessanten Ergebnisse scheint dieses Thema wieder in Vergessenheit geraten zu sein. Erst 1954 tauchten wieder Berichte über Mischkristallbildung in der Literatur auf, wobei jedoch nur jeweils ein Barbiturat mit einer Substanz anderer chemischer Zusammensetzung kombiniert worden war.

Alle bisher beschriebenen Mischkristalle waren aus Lösungen oder mit Hilfe der Kontaktmethode nach L. Kofler gewonnen worden. Über Versuche bei Vakuumsublimation von Barbituraten oder über "Fe-Cl-J" - Komplexe aus Gemischen waren in der Literatur keine Angaben zu finden (U. Janitzki hatte Komplexe aus drei Barbituratgemischen hergestellt, äußerte sich aber nicht zu dem Thema Mischkristallbildung).

III. Eigene Untersuchungen.

Die Versuche wurden mit dem Wärmegradienten von M. Behrens in der Modifikation von G. Schmidt durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes und seiner Handhabung gibt G. Schmidt. Es war von A. Janus auf seine Brauchbarkeit bei der Vakuumsublimation untersucht worden und wird seither wegen seiner günstigen Eigenschaften im Institut für gerichtliche Medizin der Universität Erlangen mit Erfolg verwendet.

Der Wärmegradient besteht aus einem an beiden Enden offenen Glasrohr, das durch einen Heizdraht so erwärmt wird, daß ein möglichst konstantes Temperaturgefälle entsteht. Durch einen vorgeschalteten Widerstand kann die Höhe der Temperatur reguliert werden. Das Gerät wird mit Hilfe eines Thermometers geeicht. Bei den vorliegenden Versuchen betrug das Temperaturgefälle etwa $260 - 0^{\circ}$. An einem Ende wird durch einen aufgelegten Eisbeutel für Kühlung gesorgt. Um die Luftbewegung im Inneren des Rohres möglichst vertikal zu halten, wird dieses in ein weiteres, mit mehreren Öffnungen versehenes Glasrohr eingeführt.

Die zu sublimierende Substanz wird in fein pulverisiertem Zustand in dünnes Seidenpapier gewickelt und in ein drittes Rohr von 4 - 5 mm Durchmesser gebracht. Das Papier soll Verluste beim Einführen der Substanz oder durch die Vakuumpumpe einschränken; es stört die Sublimation nicht wesentlich.

Anschließend wird das Rohr an dem Ende, wo sich die Substanz befindet, zugeschmolzen, in das bereits angeheizte Trägerrrohr eingeschoben und mit dem offenen Ende an die Vakuumpumpe angeschlossen. Das Vakuum betrug für alle Versuche etwa 10^{-2} Torr.

Wir führten das Rohr so ein, daß das Papier mit der Substanz stets in einen Temperaturbereich von etwa 230° zu liegen kam und gaben den Ort des entstehenden Sublimates in cm - Entfernung vom Rückstand an.

In einigen Fällen wurde die Sublimation in einem zweiten Gerät durchgeführt, bei dem die Entfernungen größer ausfielen, so daß die Werte aus beiden Apparaten nicht vergleichbar waren. Dies rührt daher, daß auch bei sorgfältigstem Vorgehen der Heizdraht, der an unseren Geräten manuell angebracht werden mußte,

nicht so gleichmäßig gewickelt werden konnte, daß die Temperaturbereiche sich genau entsprachen. Selbstverständlich war auch das zweite Gerät geeicht; das Temperaturintervall lag wieder zwischen etwa 260 und 0°. Bei den in Frage kommenden Versuchen wird auf diese Tatsache nochmals hingewiesen werden.

Um die spätere Entfernung des Sublimates zu erleichtern, modifizierte G. Schmidt den Apparat von M. Behrens dahingehend, daß er vor Einbringen der Substanz eine durchsichtige Hostaphanfolie in das Rohr einzog (hergestellt von der Fa. Kalle, Wiesbaden). Ihre Eigenschaften waren von A. Janus näher untersucht worden. Sie gestattet eine Beobachtung der Kristallbildung schon während der Sublimation und läßt sich leicht wieder aus dem Rohr entfernen. Durch Zerschneiden der Folie können einzelne Fraktionen getrennt werden. Die Folie schmilzt bei 245° und erweicht bei etwa 200°, doch stört das letztere kaum.

Die Folie besitzt einen kristalloiden Aufbau und netzartige Struktur. Häufig lagern sich die Sublimate an bestimmten Flächen bevorzugt ab, so daß orientierte Aufwachsungen entstehen. Dies kann zur Identifizierung einer Substanz mitverwendet werden, was G. Schmidt bereits erwähnt hat. Bei den hier durchgeführten Versuchen waren die Kristalle meist in Längsrichtung zur Folie orientiert.

Die verwendeten Barbiturate lagen entweder als Reinsubstanzen vor oder als auf die in ihnen enthaltene Menge Reinsubstanz berechnete Tablettensubstanz. In Einzelfällen wurden Äther - Extrakte aus Tabletten verwendet.

Eine Anzahl von Barbituraten war schon von A. Janus sublimiert und beschrieben worden. Eine weitere Gruppe hatte W. Fehr auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Schwermetall - Alkali - Halogen - Komplexen untersucht. In beiden Fällen waren die gleichen Methoden und Geräte wie bei den hier beschriebenen Versuchen gebraucht worden. Ferner gibt W. Hammerschmidt eine Zusammenstellung verschiedener kristalloptischer Konstanten. Diese Angaben werden deshalb nicht nochmals angeführt.

Von anderen, insbesondere neueren Präparaten, fehlten jedoch

entsprechende Daten, so daß zunächst Vorversuche mit Reinsubstanzen durchgeführt wurden, um Vergleichsmöglichkeiten mit den später beschriebenen Gemischen zu bekommen. Es handelte sich um folgende Barbiturate: Neravan, Kalypnon, Sandoctal, Rectidon, Pernocton und Secobarbital.

Ferner wurden die drei Substanzen Eukraton, Doriden und α -Phenylglutarsäureimid untersucht. Eukraton wird bei Schlafmittelvergiftungen häufig und oft in großen Dosen gegeben, so daß die Möglichkeit besteht, daß es sich mit den je gleichzeitig vorhandenen Barbituraten verbindet und deren Nachweis dadurch erschwert oder unmöglich macht. Doriden ist ein barbituratfreies Schlafmittel, das jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit der Barbitursäure aufweist. Bei α -Phenylglutarsäureimid handelt es sich um ein Abbauprodukt des Doridens.

Bei den ersten Versuchen wurden Mengen von je 1, 5, 10 und 30 mg sublimiert. Bereits mit 1 mg entstanden schöne Kristalle, aber in zu geringer Anzahl für die späteren Untersuchungen. Andererseits lagen bei 30 mg die Sublimate oft so dicht, daß die Erkennung der Einzelkristalle im Rohr schwierig wurde. Am günstigsten für unsere Zwecke erwies sich eine Menge von 5 oder 10 mg.

Die Hauptversuche wurden mit Gemischen von je zwei, in einem Fall drei Barbituraten durchgeführt, in einem Mischungsverhältnis von 5 : 5, 7 : 3 und in Einzelfällen 9 : 1 mg. Die Gesamtmenge betrug 10 mg, bei einem Gemisch 20 mg. Sie ergibt genügend und gut entwickelte Kristalle. Die entsprechenden Ausgangssubstanzen wurden fein pulverisiert, danach gleich auf das Papier abgewogen und so innig wie möglich vermischt. Die Weiterbehandlung war dieselbe wie bei den Reinsubstanzen.

Es wurden sowohl Barbiturate kombiniert, welche kristalline Sublimate bilden als auch je ein kristallin und ein tropfenförmig sublimierendes (die Bezeichnungen kristallin bzw. tropfenförmig beziehen sich in diesem Fall auf den Zustand bei und unmittelbar nach der Sublimation).

In die erste Gruppe gehören folgende Gemische:

Luminal - Phanodorm Medomin - Phanodorm

Luminal - Stedadorm

Sandoptal - Neraven

Luminal - Veronal

Luminal - Medomin - Phanodorm

Alle diese Gemische bildeten wieder kristalline Sublimate.

Aus je einem kristallin und einem tropfenförmig sublimierenden Barbiturat bestanden die Kombinationen:

Kalypnon - Pernocton Veronal - Pernocton

Kalypnon - Secobarbital/Medomin - Rectidon

Sandoptal - Dormovit

Aus dem Gemisch Medomin - Rectidon entstand nur ein Tropfen, in den anderen Fällen bildete sich in der Nähe des Rückstandes ein Tropfen, etwas weiter entfernt ein kristallines Sublimat. Manchmal fand sich eine kurze Übergangszone dazwischen. Diese Gemische sublimierten also weitgehend getrennt.

Weiterhin wurde ein Gemisch aus Veronal und Cholesterin sublimiert, da in der toxikologischen Praxis häufig Extrakte aus biologischem Material zur Verfügung stehen, in denen noch fettige Substanzen enthalten sind, sowie ein Gemisch aus Veronal und Eukraton. Die drei Substanzen Eukraton, Doriden und α -Phenylglutarsäureimid wurden ebenfalls untereinander gemischt. In allen Fällen betrug das Mengenverhältnis 5 : 5 mg.

Bekanntere und häufiger verwendete Schlafmittel wie Luminal, Veronal, Phanodorm, Medomin wurden für mehrere Versuche herangezogen.

Alle Wägungen wurden mit einer "Semi - Mikro" - Waage "Selekta" der Sartoriuswerke Göttingen durchgeführt.

Die Sublimationsdauer betrug in der Regel 30 Min., in Einzelfällen 60 Min. Nach dieser Zeit waren mit Ausnahme von Luminal - Stedadorm alle Substanzen vollständig sublimiert, so daß im Papier kein Rückstand mehr zu finden war.

Mit den Sublimaten wurden folgende Untersuchungen angestellt:

1. Beschreibung des Sublimates im Rohr.
2. Anfertigung eines Objektträgerpräparates, sofern gut entwickelte Kristalle vorlagen.
3. "Fe-Cl-J" - Reaktion und Untersuchung der Komplexe.
4. Mikrosublimation und Schmelzpunktbestimmung.
5. Anfertigung von Mikrophotographien.

1. Beschreibung des Sublimates.

Nach Messung der Entfernung des Sublimates vom Rückstand wurde das Rohr mit den darin enthaltenen Kristallen unter dem Mikroskop betrachtet. Die Sublimate wurden in ihrem Aussehen beschrieben, wobei orientierte Aufwachsungen oder das Vorhandensein mehrerer Fraktionen besondere Beachtung fanden. Kristalloptische Daten waren meist nicht zu bestimmen, da die Kristalle oft nach verschiedenen Ebenen auswachsen und die starke Doppelbrechung der Folie zu sehr störte.

2. Objektträgerpräparat.

Anschließend wurde die Folie aus dem angefeilten und vorsichtig durchgebrochenen Rohr so entfernt, daß möglichst wenig Kristalle zerfielen. Einige gut ausgebildete Exemplare kamen auf einen Objektträger und wurden je nach Bedarf mit oder ohne Einbettung in Zimt- oder Anisöl mikroskopiert. Es folgte eine kurze Beschreibung ihres Aussehens und danach die Bestimmung kristalloptischer Daten⁴.

Wir beschränkten uns dabei auf Untersuchungen, die auch in der Praxis relativ rasch und einfach ausgeführt werden können, etwa die Bestimmung von Kantenwinkeln, Doppelbrechung, Dichroismus, Auslöschung, Achsenaustritt, Verwachsungen u. d. Dabei wurde keine bestimmte Reihenfolge eingehalten, sondern es wurden an jedem Präparat nur die deutlich ausgeprägten Bestimmungsstücke gemessen. Vor allem bei den Gemischen entstanden häufig nur Kristallaggregate an Stelle gut entwickelter Einzelkristalle, die beim Entfernen der Folie meist auch noch zerbrachen, so daß es in vielen Fällen nicht möglich war, ein brauchbares Objektträgerpräparat zu gewinnen.

3. Fe-Cl-J - Reaktion.

Von jedem Sublimat wurde eine geringe Menge zur Anfertigung eines Fe-Cl-J - Komplexes verwendet. Die Technik dieser Methode wurde neben anderen auch von W. Fahr näher angegeben, der unter gleichen Bedingungen arbeitete, wie sie bei unseren Versuchen

⁴Die kristalloptischen Bestimmungen bei diesen und den folgenden Untersuchungen wurden von Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Schmidt ausgeführt.

vorlagen. Wir beschränkten uns auf Fe-Cl-J, da es in den meisten Fällen schöne Komplexe bildete und sich bei Verwendung nur eines Reagenzes bessere Vergleichsmöglichkeiten bieten. Dadurch ließ sich auch eine zu große Vielfalt von Kristallbildern vermeiden, die nur verwirrend gewirkt und das Ergebnis nicht wesentlich verbessert hätte. Die entstandenen Komplexe wurden ebenfalls in ihrem Aussehen beschrieben, ferner wurden leicht bestimmbare kristalloptische Daten gemessen. Auch Wachstumsgeschwindigkeit und Haltbarkeit der Kristalle fanden Beachtung. Bildeten sich bei der Sublimation mehrere Fraktionen, so wurden diese getrennt untersucht und etwa sich ergebende Unterschiede vermerkt.

4. Mikrosublimation und Schmelzpunktbestimmung.

Eine weitere Probe des Sublimates diente der Mikrosublimation und Schmelzpunktbestimmung auf einem Heiztischmikroskop nach Kofler. Soweit Mikrosublimare entstanden, wurden sie kurz beschrieben. Sie sahen sich bei vielen Barbituraten - sowohl Reinsubstanzen wie Gemischen - sehr ähnlich. Auch hier wurden einzelne Fraktionen eines Sublimates getrennt untersucht.

Die Schmelzpunktbestimmung ergab außerordentlich unterschiedliche Werte, die bei den Gemischen in der Regel mit denen der Ausgangssubstanzen nicht übereinstimmten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß wir bei der Sublimation oft Mischformen erhielten, deren genaue Zusammensetzung nicht bekannt war. Es lag wohl als Ausgangsmaterial ein Gemisch in einem bestimmten Mengenverhältnis vor, doch ist es unwahrscheinlich, daß dieses Verhältnis bei der Sublimation unverändert blieb. Zumindest in solchen Fällen, wo ein Gemisch in mehreren Fraktionen sublimierte, ist anzunehmen, daß jede Fraktion eine andere Zusammensetzung und damit auch einen unterschiedlichen Schmelzpunkt besaß.

5. Mikrophotographien.

Es empfiehlt sich, Mikrophotos der häufig vorkommenden Kristallformen in einer Tafel zusammenzustellen, so daß man diese Bilder stets vor Augen hat. Dadurch kann die Identifizierung einer unbekannten Substanz oft wesentlich erleichtert werden. Auf diese Weise war es auch bei den vorliegenden Versuchen re-

lativ einfach, z. B. bei Herstellung von Fe-Cl-J - Komplexen aus Gemischen nach einem Blick auf die Tafel festzustellen, ob die Ausgangssubstanzen in typischer Ausbildung wiederzufinden waren oder ob sich Mischformen gebildet hatten.

Viele Substanzen entwickelten sowohl bei der Sublimation als auch bei der Fe-Cl-J - Reaktion mehrere, oft zahlreiche unterschiedliche Kristallformen, die nicht alle im Bilde festgehalten werden konnten. Wir beschränkten uns auf die am häufigsten erscheinenden und typisch ausgebildeten Formen.

Nicht selten wuchsen die Kristalle nach verschiedenen Ebenen aus, was sich für die Photographien z. T. störend auswirkte, da nicht alle Partien scharf gezeichnet wurden. In einigen Fällen jedoch betonten wir diese Eigenschaft absichtlich, um einen Eindruck von der räumlichen Ausdehnung der Kristalle zu geben (s. Abb. 1, 31 u. ä.).⁵

Bei den Versuchen mit Substanzgemischen ließen sich die Ergebnisse in drei Gruppen unterteilen:

1. Gemische, bei welchen beide Ausgangssubstanzen völlig getrennt sublimierten und auch bei der Fe-Cl-J - Reaktion und der Schmelzpunktbestimmung eindeutig zu trennen waren. Dazu gehörten die Kombinationen Kalypon - Pernocton, Veronal - Cholesterin und Sandoptal - Dormovit.
2. Bei mehreren Gemischen entstanden im Sublimationsrohr drei Zonen, von denen die oberste und unterste den verwendeten Reinsubstanzen entsprachen, während es sich bei der mittleren um eine Übergangszone mit Mischformen handelte. Das war der Fall bei den Gemischen Pernocton - Veronal, Luminal - Veronal, Eukraton - Veronal und Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid.

G. Schmidt erhielt bei Sublimation von Luminal - Veronal-Gemischen ebenfalls drei Zonen. Je nach dem Mengenverhältnis der beteiligten Ausgangssubstanzen waren die Fraktionen mehr nach der Seite des Luminals oder der Veronals verschoben.

⁵Für die photographischen Aufnahmen wurde ein Polarisationsmikroskop der Fa. Winkel - Zeiß mit Mikraufsatz verwendet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für eine Sachbeihilfe gedankt.

5. Die meisten Gemische sublimierten so, daß weder im Rohr noch bei der Fe-Cl-J - Reaktion die Ausgangssubstanzen in typischer Ausprägung zu finden waren. Bei Barbituraten, welche mehrere Komplexformen bilden, wie Kalypnon, Sandoptal oder Phanodorm war zuweilen die kleinere und in der Regel schärfer gezeichnete Form noch in charakteristischer Weise anzutreffen, während die übrigen Komplexe in den Mischformen aufgegangen waren. Es scheint sich hierbei um die stabilere Modifikation zu handeln.

In diese dritte Gruppe gehörten folgende Gemische:
Luminal - Phanodorm, Luminal - Stadadorm, Medomin - Phanodorm, Luminal - Medomin - Phanodorm, Medomin - Rectidon, Sandoptal - Neravan, Kalypnon - Secobarbital, Eukraton - Doriden, Doriden - α -Phenylglutarsäureimid.

Da M. Brandstätter darauf hingewiesen hatte, daß Mischkristallbildung besonders leicht bei zweifach substituierten Barbituraten mit einem gemeinsamen Substituenten eintrete, prüften wir unsere Präparate auch daraufhin durch. Dabei ergab sich:

Fünf unserer Gemische hatten einen Substituenten gemeinsam, nämlich Luminal - Phanodorm, Luminal - Stadadorm, Medomin - Phanodorm, Luminal - Veronal, von den Nicht - Barbituraten Doriden - α -Phenylglutarsäureimid. Davon bildeten vier bei der Sublimation nur Mischformen, bei Luminal - Veronal entstanden drei Zonen.

Keinen gemeinsamen Substituenten fanden wir bei Pernocton - Veronal, Medomin - Rectidon, Sandoptal - Dormovit, Sandoptal - Neravan, Kalypnon - Pernocton, Kalypnon - Secobarbital, ferner bei Eukraton - Doriden und Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid. (Die beiden Kombinationen Veronal - Cholesterin und Veronal - Eukraton entfallen hier, da die zwei Substanzpaare in ihrem chemischen Aufbau völlig verschieden sind). Vier dieser Gemische sublimierten ohne deutliche Trennung, bei zweien bildeten sich drei Zonen aus und zwei waren getrennt.

Wenn man alle die Fälle, in denen drei Zonen entstanden, als getrennt betrachtet - die beiden Ausgangssubstanzen waren ja neben der Übergangszone in reiner Form zu finden - so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Substanzgemische mit einem gemeinsamen Substituenten:	5
davon sublimierten in Mischformen	4
getrennt sublimierten	1
Substanzgemische ohne gemeinsamen Substituenten:	8
davon sublimierten in Mischformen	4
getrennt sublimierten	4

Der Hinweis M. Brandstätters auf eine gewisse Abhängigkeit der Mischbarkeit von den Substituenten der einzelnen Barbiturate ist damit nicht eindeutig bestätigt. wohl trat in der zweiten Gruppe eine Trennung etwas häufiger ein, doch ist die Anzahl der hier durchgeführten Versuche viel zu gering, als daß daraus weitergehende Schlüsse gezogen werden könnten.

Die Mischungsverhältnisse hatten in der Mehrzahl der Fälle keinen wesentlichen Einfluß auf die Art der entstandenen Sublimat bzw. Komplexe. Nur deren Anzahl veränderte sich zuweilen insofern, als bei Gemischen, in denen bei der Sublimation oder der Fe-Cl-J - Reaktion die Ausgangssubstanzen in reiner Form wiederzuerkennen waren, die Menge der Kristalle mit dem verwendeten Mischungsverhältnis etwas schwankte.

IV. Sublimation der einzelnen Substanzen.

A. Reinsubstanzen.

1. N e r a v a n

5-äthyl-5(1-methyl-propyl)-Barbitursäure

Fp 164 - 165° (eigene Bestimmung)

Es wurden je 1, 5 und 10 mg der Reinsubstanz je 30 Min. lang sublimiert, ferner Tablettensubstanz, berechnet auf je 1, 5, 10 und 30 mg der darin enthaltenen Reinsubstanz. Im Papier blieb kein Rückstand. Zwischen den aus Rein- bzw. Tablettensubstanz erhaltenen Kristallen bestand kein Unterschied.

Vakuumsublimation:

7 - 22,5 cm v. R.⁶ bildeten sich große, strahlig verwachsene oder solitär liegende, farblose Prismen mit sechseckiger Basis, die der Folie teils senkrecht, teils schräg aufsaßen. Je größer die verwendete Menge, desto weiter war die Fraktion ausgezogen. Die größte Differenz ergaben 30 mg mit einer Entfernung v. R. von 3,5 - 23,5 cm. (Abb. 1).

Objektträgerpräparat:

Einige gut ausgebildete Kristalle wurden nach Einbettung in Anisöl unter dem Mikroskop betrachtet. Es handelte sich um Prismen mit folgenden Daten: sehr starke Doppelbr., vorwiegend Weiß höherer Ordnung, Ausl. in 2 - 3° zur Längsrichtung, 7' längs, Achsenaustritt am Rande des Gesichtsfeldes, monozentrisch. Bei anderer Lage ergab sich ein disymmetrisches Achsenbild mit Achsen am Rande des Gesichtsfeldes und einer Ausl.schiefe von 28°. Die Kristalle zeigten schwachen Dichr. Parallel oder fast parallel zu den Längskanten traten häufig Verwachsungen auf; Einzelkristalle ohne Verwachsungen waren selten.

Fe-Cl-J - Komplex:

Die Kompl. bildeten sich unmittelbar nach Erwärmen und alterten innerhalb von 10 - 15 Min. Sie waren braunrot, im pol.

⁶ Eine Tabelle der vorkommenden Abkürzungen findet sich auf Seite 70.

Licht goldgelb und teilweise braungrünlich gefärbt. Die schief gekreuzten, weidenblattähnlichen Gebilde (Abb. 2, hatten regelmäßige Kreuzungswinkel zwischen 30 und 40° . Kümmerformen an der Peripherie (Abb. 3) besaßen kleinere Winkel. Kantenwinkel bildeten sich nicht aus. Die Kompl. zeigten starken Dichr., maximale Absorption quer zu den Nicols. Die Ausl. lag genau in der Symmetrieachse, γ' längs. Fast alle Kristalle lagen solitär. Bei der Alterung faserten die Schmalseiten auf, die Langskanten blieben erhalten (Abb. 4). Die Kümmerformen zeigten zuerst einen zentralen Defekt und zerfielen dann in zwei Teile.

Mikrosublimation:

a) von Vak.Subl.: Bei 120° bildeten sich kleine, solitäre oder 1 - 2 mal verwachsene Stengel, die Übergänge zu isometrischen Kristallen aufwiesen (Abb. 5). Bei 160° Tr. Fp $164 - 165^\circ$.

b) von Reinsubstanz: Bei 127° tauchten vereinzelt, sehr langsam wachsende Stengel auf, bei 144° Tr. Bei 148° war die gesamte Substanz geschmolzen, gleichzeitig bildeten sich lange, verzweigte Stengel und bei 156° erneut Tr. Fp $164 - 165^\circ$.



Abb. 1
Neravan
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 90 x⁷

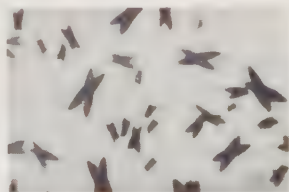


Abb. 2
Neravan
frischer Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

⁷ Die Photographien wurden mit einer "Exakta-Varex" aufgenommen. Die Kamera hatte Herr Priv.-Doz. Dr. G. Schmidt freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Durch den Druck der Arbeit wurden alle Photographien um $1/3$ des angegebenen Wertes verkleinert.

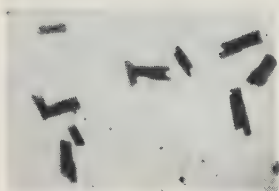


Abb. 3
Neravan
Kümmersformen (Fe-Cl-J)
Pol 10 Vergr. 400 x



Abb. 4
Neravan
gealterter Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 420 x

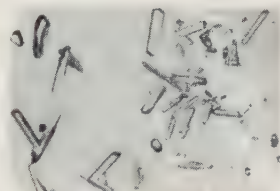


Abb. 5
Neravan
Mikrosublimat 480 x
Pol 10 Vergr.

2. K a l y p n o n

5,5-äthyl-crotyl-Barbitursäure

Fp 113 - 114° (eigene Bestimmung)

Es wurden je 1, 5, 10 und 30 mg der Reinsubstanz je 30 Min.
lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

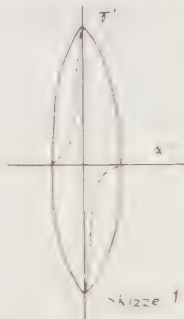
8,5 - 12 cm v. R. entstanden mosaikartig angeordnete, sphär.
Strukturen. Zwischen 14 und 15,5 cm bildeten sich stengelige,
in Längsrichtung zur Folie orientierte, pinselförmig aufgezw-
eigte Aggregate (Abb. 6) mit fast quer verlaufenden Spaltlinien
(Abweichung vom rechten Winkel bis zu 10°, im Rohr gemessen).
Enden und Kanten waren unscharf gezeichnet. Von 18 - 23 cm tra-
ten erneut sphär. Formen auf.

Bei 30 mg bildete sich zunächst ein großer farbloser Tropfen,
der über Nacht zu sphär. Strukturen auskristallisiert war.

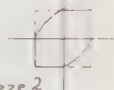
Fe-Cl-J - Komplex:

Unmittelbar nach Erwärmen entstanden zahlreiche kleine Einzelkristalle, die zu rosettenartigen Aggregaten zusammenwachsen (Abb. 7). Sie stellten braune, im pol. Licht blaugrüne bis goldbraune, rautenförmige, vielfach parallel verwachsene Gebilde dar mit einem Rautenwinkel von $74 - 78^\circ$.

Ausl.schiefe $4 - 6^\circ$. Bei sehr dünnem Präparat wuchsen die Kristalle offenbar in zwei Ebenen, einmal multizentrisch, lanzettförmig und unregelmäßig begrenzt, zum andern als auf der Schmalseite stehende, leicht gebogene Plättchen. Die Lanzettformen waren bei größerer Substanzdichte büschelig verwachsen. Sie alterten unter Ausbildung von Bajonettformen (Skizze 1) schon nach 10 Min., einige waren jedoch nach 24 Std. noch zu sehen. Sie zeigten starke Doppelbr., schwachen Dichr. und nahezu symmetrische Ausl. Bei den Lanzettformen lag γ' in der Schmalrichtung, bei den gebogenen Plättchen dagegen längs.



5 - 10 Min. nach Erwärmen tauchten dunkelbraune, mehr oder weniger plumpe, rechteckige bis sechseckige Plättchen auf (Abb. 8, Skizze 2) mit gerader Ausl. Sie lagen fast stets solitär und waren nicht genau rechtwinklig gebaut. Bei der Alterung erschienen im Zentrum Aufhellungen und später Defekte, während die Kanten länger erhalten blieben.



W. Arnold bringt eine Abbildung der rosettenartigen Kompl., die mit den unseren völlig übereinstimmt. Die kleinen Plättchen sind jedoch nicht erwähnt.

Kaiser und Lang beschreiben ebenfalls Kalyponn - Komplexe, sie führen auch die kleinen Kristalle an. Eine Abbildung der rosettenartigen Formen stimmt mit der unseren überein.

Mikrosublimation:

Ab etwa 98° bildeten sich kleine, stengelige, solitär liegende Formen, bei 104° Tr. Fp $113 - 114^\circ$.

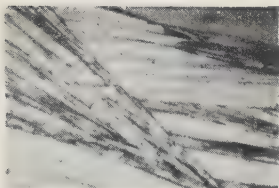


Abb. 6
Kalypnon
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

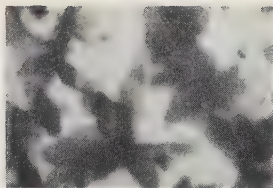


Abb. 7
Kalypnon
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 330 x

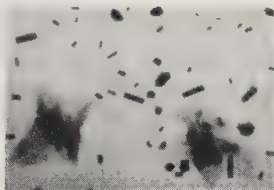


Abb. 8
Kalypnon
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 450 x

3. S a n d o p t a l

5,5-isobutyl-allyl-Barbitursäure

Fp 137 - 138° (eigene Bestimmung)

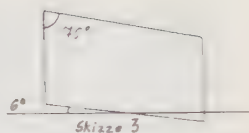
Es wurden je 5, 10 und 30 mg der Reinsubstanz je 30 Min.
lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

5 - 12 cm v. R. bildeten sich dicht liegende, flach oder
schräg aufsitzende, büschelartig gelagerte, stengelige Kristall-
aggregate, die teilweise parallel verwachsen waren. Die Enden
waren teils abgeschrägt, teils aufgefasert. Einzelstücke konnten
nur selten gefunden werden, sie waren parallelstengelig gebaut
und zeigten eine Abschrägung der Enden von etwa 64°, im Rohr ge-
messen (Abb. 9). Vereinzelte kleinere Aggregate traten noch in
einer Entfernung bis zu 21,5 cm auf.

Fe-Cl-J - Komplex:

Unmittelbar nach Erwärmen entstanden kleine Rauten mit einem Winkel von 75° , Ausl.schiefe 6° zur Längsrichtung. Sie zeigten starken Dichr., Absorption in Ausl.richtung quer zu den Nicols (Abb. 10, Skizze 3). Zuweilen entstanden durch Kantенabstumpfung Sechsecke.



Eine zweite Form lag in anderer Ebene auf, offenbar monokline Prismen, die wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmt wurden.

Weiter bildeten sich dünne Rauten, in der Regel Zwillingsbildungen, mit oft zipfelig ausgezogenen Enden, die im pol. Licht blaßgelb bis grün und braun gefärbt waren (Abb. 11). Der Dichr. war quer zur Ausl.richtung am stärksten, Ausl.schiefe etwa 3° . Diagonallinien waren nur im pol. Licht zu sehen (Abb. 12).

Daneben traten gebogene Formen auf, die sich aus kleinen, hintereinander angeordneten Rauten zusammensetzten. An diesen verschnörkelten Gebilden konnten keine Bestimmungen durchgeführt werden (Abb. 13). Sie waren nach etwa 15 Std. verschwunden, die Zwillingsbildungen begannen bereits nach 2 Std. zu altern, wobei die Schmalseiten eingekerbt wurden.

Vereinzelte waren spießige Komplexe mit grün - goldbraunen Polarisationsfarben zu finden, die stets solitär lagen (Abb. 56).

W. Arnold bringt nur eine Abbildung von Sandoptal - Komplexen, die mit unseren Formen wenig Ähnlichkeit hat.

X. Perlia spricht von "zunächst zarten Nadelbäumchen und kleinen verzweigten Nadeln, die dann noch weiter wachsen".

W. Fahr bringt mehrere Mikrophotographien, die mit unseren Komplexen weitgehend übereinstimmen.

Kaiser und Lang erwähnen "sehr kleine quadratische bis rhombische Kristalle", bei großen Konzentrationen "große, dünne und durchscheinende, bräunliche Platten oder drusenformige Gebilde". Eine Abbildung läßt wenig Ähnlichkeit mit unseren Formen erkennen.

Bei der Fe-Cl-J - Reaktion mit Sandoptal ergaben sich oft so bunte Bilder, die manchmal auch bei direkt nacheinander hergestellten Präparaten voneinander abwichen, daß eine Identifizierung nur an Hand von Kompl. schwierig sein dürfte.

Mikrosublimation:

Bei 124° bildeten sich feine, nadelartige und stengelige Formen aus, die zunächst einzeln, später auch überkreuzt lagen. Bei 132° kamen Tr. dazu. Fp $137 - 138^{\circ}$.

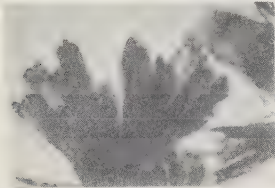


Abb. 9
Sandoptal
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 70 x



Abb. 10
Sandoptal
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 350 x

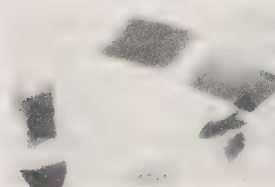


Abb. 11
Sandoptal
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

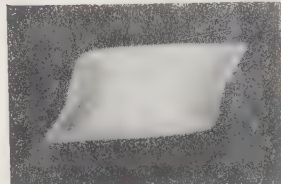


Abb. 12
Sandoptal
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 50 pol. Licht

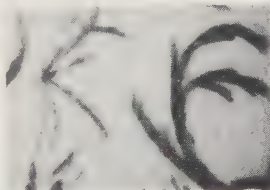


Abb. 13
Sandoptal
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 330 x

4. Reaction

5,5-isoamyl- β -bromallyl-Barbitursäure

Fp 157 - 159° (eigene Bestimmung mit Reinsubstanz)

Es wurden je 5 und 10 mg der Reinsubstanz je 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

6,5 - 9 cm v. R. bildete sich ein farbloser Tropfen, der nach etwa 4 Wochen sphär. auskristallisiert war.

Fe-Cl-J - Komplex:

Nach Erwärmen entstanden zunächst nur braune Tropfen, nach etwa 10 Min. begannen sich langsam zarte, blaßgelbe, dünne Nadeln zu bilden, die anfangs einzeln in einem tropfenfreien Hof lagen, dann aber zu kleinen feinstrahligen Büschen zusammenwachsen (Abb. 14). In der Regel waren nur die Langseiten gut ausgebildet, die Schmalseiten gingen ohne Abgrenzung in die Flüssigkeit über; manchmal waren sie auch zugespitzt. Wegen der unvollständigen Ausbildung wurden keine näheren Bestimmungen durchgeföhrt.

Mikrosublimation:

Da sich kein kristallines Vak.Subl. gebildet hatte, wurde Reinsubstanz verwendet. Bei 131° traten Tr. auf, ab 145° sehr zahlreich. Fp 157 - 159°.

5. Per no c t i o n

5,5-isobutyl-bromallyl-Barbitursäure

Fp 130 - 131° (eigene Bestimmung mit Reinsubstanz)

Es wurden je 5 und 10 mg der Reinsubstanz sowie Tabletten-substanz, berechnet auf je 5 und 10 mg der darin enthaltenen Reinsubstanz, je 30 Min. lang sublimiert. Die Reinsubstanz ließ im Papier keinen Rückstand, bei den Tabletten fand sich eine geringe Menge eines feinen, dunkelbraunen Pulvers, das bei der damit angestellten Fe-Cl-J - Reaktion keine Kompl. bildete. Zwischen den aus Reinsubstanz bzw. Tabletten-substanz erhaltenen Kristallen bestand kein Unterschied.

Vakuumsublimation:

4 - 11,5 cm v. R. (bei Tablettensubstanz bis zu 15 cm) bildeten sich klare, farblose Tr., die nach etwa 7 Wochen zu winzig kleinen Nadeln auskristallisiert waren. Sie waren oft parallel, zum Teil auch strahlig angeordnet und wenig verzweigt. Die Kristallisation begann bereits nach 2 Wochen, schritt aber sehr langsam fort.

A. Janus erhielt bei der Sublimation ebenfalls Tröpfchen und "feingliedrige Drusen".

Fe-Cl-J - Komplex:

Nach Erwärmen traten zunächst nur braune Tropfen auf, nach etwa 10 Min. solitäre, schmale, mittel- bis dunkelbraune, im pol-Licht goldgelbe Stengel mit starkem Dichr. in Längsrichtung der Kristalle quer zu den Nicols, hoher Lichtabsorption und fast gerader (höchstens 3° zur Längsachse geneigter) Ausl. (Abb. 15). Sie waren nach 2 Tagen noch unverändert.

Etwa 30 Min. nach Erwärmen entstanden Zwillingsbildungen nach Art doppelter Schwalbenschwänze mit starkem Dichr. in der Längsrichtung parallel zu den Nicols. Sie waren etwas besser lichtdurchlässig, Ausl. längs, γ' quer. In der Farbe unterschieden sie sich nicht von der ersten Form, nach 24 Std. waren sie verschwunden.

Mit gealtertem Vak.Subl. erhielten wir die gleichen Kompl., doch bildeten diese sich erst nach Stunden.

Leng und Stephan beschrieben bei der Fe-Cl-J - Reaktion ebenfalls zunächst Tropfen, nach 10 - 15 Min. "zentrische Nadelkreuze".

W. Arnold bringt nur eine Abbildung.

Auch U. Janitzki erwähnt die gekreuzten Formen. In allen drei Fällen entspricht das Aussehen des Einzelkristalls den unseren, doch erhielten wir nur solitär liegende, keine gekreuzten Komplexe.

Mikrosublimation:

Da sich kein kristallines Sublimat gebildet hatte, wurde Reinsubstanz verwendet. Ab 125° kamen Tr. $\text{Fp } 130 - 131^{\circ}$.



Abb. 14
Rectidon
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x



Abb. 15
Pernocton
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 340 x

6. S e c o b a r b i t a l

5,5-allyl-(1-methyl-butyl)-Barbitursäure

Fp 96 - 100°

Es wurden 5 mg eines Äther - Extraktes von Tabletten-
substanz 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

8 - ca. 16 cm v. R. entstand ein ganz feiner, hauchartiger
Beschlag auf der Folie. Nach etwa 7 Wochen waren außerordentlich
blasse, zarte, teilweise längsverwachsene und pinselartig ver-
zweigte Nadeln auskristallisiert, die flach auflagern und in
Längsrichtung zur Folie orientiert waren.

A. Janus beschreibt das Sublimat als tröpfchenförmig, nach
6 Wochen hätten sich sphär. Kristalle gezeigt, nach 12 Wochen
sei das ganze Sublimat in zarten Nadeln auskristallisiert.

Fe-Cl-J - Komplex:

Es entstanden nur dunkelbraune Tropfen.

Mikrosublimation:

Da nur klebriger Äther - Extrakt zur Verfügung stand, wur-
de von der Bestimmung abgesehen.

7. E u k r a t o n

β -methyl- β -äthyl-Glutarsäureimid

Fp 124° (eigene Bestimmung)

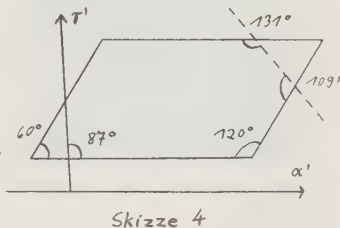
Es wurden 10 mg der Reinsubstanz 30 Min. lang sublimiert.
Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

11 - ca. 24 cm v. R. bildeten sich blasse, tafelige, rosettenartig verwachsene Kristalle mit auffallend zarten Konturen, die der Folie teils flach, teils gekantet auflagen. Ab 17 cm wurden die Rosetten rasch kleiner und mit zunehmender Entfernung kaum noch erkennbar. In der Nähe des Rückstandes waren sie in Längsrichtung zur Folie orientiert (Abb. 16).

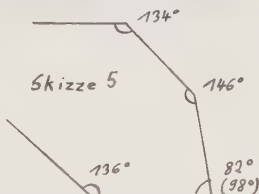
Objektträgerpräparat:

Als Grundform traten Rauten auf ähnlich Luminal, wobei häufig durch Abstumpfung der Spitzen Fünf- oder Sechsecke entstanden. Der stumpfe Winkel maß 120° . Die Kristalle wuchsen glimmerartig, zeigten Polarisationsfarben höherer Ordnung, Pleochroismus in 45° - Stellung, eine Ausl.schiefe von 3° , ein monosymmetrisches Interferenzbild ohne Achsenaustritte. Sie waren optisch zweiachsig (Skizze 4).



Fe-Cl-J - Komplex:

Sofort nach Erwärmen entstanden gelbe bis grüne Sechsecke von gleicher Grundform wie beim Vak.Subl., aber mit verändertem Kantenwinkel. Der spitze Winkel betrug 82° , manchmal auch 98° . Sie zeigten starken Dichr. und lagen flach oder schräg auf. Häufig waren sie ziehharmonikaartig und baumartig verzweigt hintereinander angeordnet (Abb. 17, Skizze 5).



Weiter fanden sich meist solitär liegende, braune Gebilde, die wie kleine Pyramiden in Aufsicht erschienen, mit deutlich gezeichneten Diagonallinien (Abb. 18). Sie waren nur wenig lichtdurchlässig. Beide Formen hielten sich mehr als 24 Std. unverändert.

Mikrosublimation:

a) Reinsubstanz: Ab 100° bildeten sich kleine, außerordentlich blasse, flach aufliegende Täfelchen mit unregelmäßiger Begrenzung, oft in Dreieck- oder Sechseckform. Sie wuchsen sehr langsam, anfangs einzeln, später konfluierend. Fp 123° .

b) Vak.Subl.: Ab 92° entstanden die gleichen Täfelchen wie oben beschrieben. Fp 124° .



Abb. 16
Eukraton
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

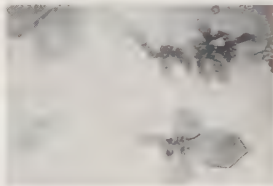


Abb. 17
Eukraton
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 380 x

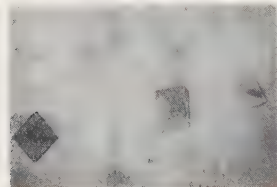


Abb. 18
Eukraton
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x



Abb. 19
Doriden
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 390 x

8. Doriden

α -Äthyl- α -phenyl-Glutarsäureimid

Fp $84 - 85^{\circ}$ (eigene Bestimmung mit Reinsubstanz)

Mischschmelzpunkt (Vak.Subl. und Reinsubstanz): $82 - 83^{\circ}$

Es wurden 10 mg Reinsubstanz 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

13 - 14,5 cm v. R. bildete sich ein klarer, gelblicher Tropfen, der nach etwa 7 Wochen zu uncharakteristischen, stengeli-

gen, verzweigten Strukturen auskristallisiert war.

Fe-Cl-J - Komplex:

Innerhalb von 30 Min. nach Erwärmen bildeten sich langsam aus dunkelbraunen Tropfen lange, parallel begrenzte Stengel mit abgeschrägten Enden in einem Winkel von etwa 60° . Sie zeigten dunkel- bis schwarzbraune Farbe, starke Lichtabsorption, etwa gerade Ausl., keinen Dichr., keine Doppelbr. (Abb. 19). Es bestand eine geringe Ähnlichkeit mit Veronal - Kompl. Nach 12 Std. waren die Kristalle unverändert, nach 2 Tagen waren die Schmalseiten leicht aufgefasert.

Mikrosublimation:

Es wurde versucht, mit dem auskristallisierten Tropfen eine Mikrosublimation durchzuführen, sie verlief jedoch negativ. Die Reinsubstanz schmolz bei $84 - 85^\circ$.

9. α -Phenylglutarsäureimid

Es handelt sich um ein Abbauprodukt von Doriden.

Fp Reinsubstanz: $137 - 138^\circ$ (eigene Bestimmung)

Vak.Subl.: $140 - 141^\circ$ (eigene Bestimmung)

Es wurden 10 mg der Reinsubstanz 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

6 - 14,5 cm v. R. entstanden zunächst Tropfen, mit abnehmen- der Temperatur in Rosetten übergehend, die denen des Eukratons sehr ähnlich sahen, nur dichter lagen. Der Einzelkristall war stärker gekantet als bei Eukraton (Abb. 20). Von 10 cm an nahmen die Rosetten rasch an Zahl ab, sie gingen in uncharakteristische, langgestreckte Aggregate über, die in Längsrichtung zur Folie orientiert waren.

Objektträgerpräparat:

Die Kristalle waren ähnlich wie bei Eukraton gebildet, mit starker Doppelbr. und Polarisationsfarben höherer Ordnung. Daneben waren noch kleinste Nadeln zu sehen.

Fe-Cl-J - Komplex:

Unmittelbar nach Erwärmen bildeten sich lange, goldbraune bis dunkelbraune, spärlich verzweigte und strahlig angeordnete Stengel mit zugespitzten oder besenartig aufgefaseren Enden (Abb. 21).

Vorwiegend in der Peripherie lagen solitär ausgebildete Rauten von gleicher Farbe mit starkem Dichr. (Abb. 22).

Ferner entstanden dunkelbraune, stets einzeln liegende, dreidimensionale Gebilde, die sehr verschieden auf der Unterlage aufsaßen, so daß ihre Form nicht sicher zu erkennen war (Quader?). Auch die Kristalldicke war unterschiedlich, einige vorhandene Sechsecke waren durch die räumliche Form bedingt. (Abb. 23).

Nach 12 Std. hatten sich die erstgenannten Stengel in längliche Prismen mit vorwiegend rautenformig, aber auch dachformig abgeschrägten Enden umgewandelt. Sie zeigten ziemlich gerade Ausl., ρ' längs, starker Dichr. Quer zu den Nicols waren sie dunkelbraun, parallel dazu fast farblos. Es schien sich um die Umwandlung in die stabilere Rautenform zu handeln, die nach 12 Std. noch unverändert vorhanden war.

Mikrosublimation:

a) Reinsubstanz: Bei 124° bildeten sich kleine, solitär und sehr spärlich liegende Nadeln, die langsam zu Prismen heranwuchsen. Fp $137 - 138^{\circ}$.

b) Vak.Subl.: Bei 96° entstanden zarte Nadeln, ab 112° Täfelchen ähnlich dem Mikrosublimat von Sukraton, teilweise mosaikartig angeordnet. Bei 138° kamen fr. Nicht sublimierte Substanzpartikel schmolzen bei $140 - 141^{\circ}$, die Täfelchen bei $144 - 145^{\circ}$.

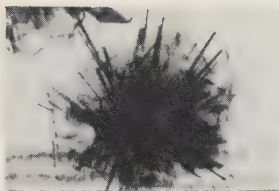


Abb. 20
 α -Phenylglutarsäureimid
 Vak.Subl. im Rohr
 Pol 2,5 Vergr. 110 x

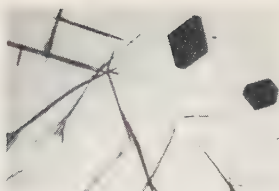


Abb. 21
 α -Phenylglutarsäureimid
 Fe-Cl-J - Komplex
 Pol 10 Vergr. 310 x

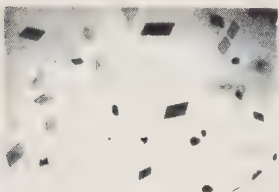


Abb. 22
 α -Phenylglutarsäureimid
 Fe-Cl-J - Komplex
 Pol 10 Vergr. 370 x

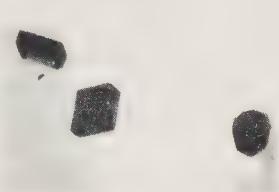


Abb. 23
 α -Phenylglutarsäureimid
 Fe-Cl-J - Komplex
 Pol 10 Vergr. 410 x

B. Gemische von Barbituraten

1. L u m i n a l - P h a n o d o r m

Es wurde von Luminal Reinsubstanz, von Phenodorm ein Äther-Extrakt aus Tabletten verwendet. Das Mischungsverhältnis betrug 10 : 10, 9 : 1 und 7 : 3 mg. Die Sublimationsdauer betrug je 30 Min. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 10 : 10

4 - 5,5 cm v. R. bildete sich ein klarer, farbloser Tropfen, der nach einigen Wochen sphär. auskristallisiert war. Zwischen 8 und 10,5 cm wuchsen stengelige, häufig parallel verwachsene und besenartig verzweigte Kristallaggregate, die in Längsrichtung zur Folie orientiert waren, flach aufsaßen und schlecht ausgebildete Enden aufwiesen. Sie wurden von tafeligen, glimmerartig geschichteten Strukturen umgeben oder gingen teilweise direkt in diese über. Diese Gebilde besaßen unregelmäßige, gezackte Kanten (Abb. 24).

Mischungsverhältnis 7 : 3

3 - 5 cm v. R. entstand ein Tropfen wie oben. Zwischen 5 und 8 cm lagen sehr dichte, aus rosettenartig verwachsenen, farblosen Tafeln bestehende Drusen, die am heißen wohrende von Tropfen umgeben waren. Der Einzelkristall erschien reutenförmig, er war meist gekantet und an der Spitze mit anderen Kristallen verwachsen, nur selten fanden sich flach aufliegende Platten. Es bestand eine gewisse Ähnlichkeit zu Luminal (Abb. 25).

Mischungsverhältnis 9 : 1

3 - 6 cm v. R. lag ein Tropfen wie beschrieben. Von 6,5 - 10 cm folgten dichte Kristallaggregate aus meist parallelen, teilweise büschelig verwachsenen Stengeln mit abgeschrägten Enden und queren Spaltlinien. Die umgebende Flüssigkeit war nach einigen Tagen sphär. auskristallisiert.

Fe-Cl-J - Komplex:

Es wurden die unteren (Tropfen) und die oberen Fraktionen der drei Sublimate getrennt untersucht. Da die erhaltenen Komplexe weitgehend glichen, seien sie gemeinsam beschrieben.

Unmittelbar nach Erwärmen wuchsen sehr rasch segelförmige Komplexe aus (Abb. 26), die teils an Phandorm, teils an ein Luminal - Veronal - Gemisch (s. dieses) erinnerten. Sie waren meist primär, selten sekundär gefiedert in einem Winkel von 65° , zeigten eine Ausl. schiefe von etwa 5° , grüngelbe bis gelbrötliche Polarisationsfarben und braunen Dichr. quer zu den Nicols. Kantewinkel waren nicht ausgebildet (Abb. 27 und 28).

In der Peripherie lagen typische, sternchenartige Phandorm - Komplexe (Abb. 29), ferner kamen luminalartige Kristalle vor.

Bei den oberen Fraktionen (ca 5 - 10 cm) traten neben den schon beschriebenen Komplexen noch multiple, kleine, stark oder wenig verzweigte, blaßgelbe bis dunkelbraune Rosetten auf mit braunem Dichr. quer zu den Nicols, Ausl. etwas schief zur Längsrichtung der zugespitzten Stengel. Die Polarisationsfarben waren vorwiegend gelb-rot. Die Komplexe waren uncharakteristisch, sie erinnerten nur andeutungsweise an Luminal. Alle Formen hielten sich sehr lange, teilweise einige Tage.

Mikrosublimation:

Es wurden nur die oberen, kristallinen Fraktionen des Vak. Subl. verwendet.

Mischungsverhältnis 10 : 10

Bei 124° kamen Tr., bei 135° Stengel und z. T. sechseckige Tafelchen, anfangs einzeln, später gekreuzt oder konfluierend, ähnlich instabilem Luminal (Abb. 30). Fp 161 - 163°.

Mischungsverhältnis 7 : 3

Bei 121° bildeten sich Tr., bei 126° Stengel und bei 131° Tafelchen wie vorhin beschrieben. Fp 144 - 153°.

Mischungsverhältnis 9 : 1

Bei 154° entstanden wieder Tr. Fp 165 - 168°.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Das Vak.Subl. ergab Mischformen, die keine Schlüsse auf die Art der verwendeten Ausgangssubstanzen zuließen. Mit Fe-Cl-J dagegen erhielten wir neben Mischformen auch reine Luminal- bzw. Phanodorm - Kompl. Das Mikrosublimat hatte große Ähnlichkeit mit Luminal. Die Schmelzpunkte waren nicht verwertbar. Eine Identifizierung war demnach hier mit Fe-Cl-J möglich.

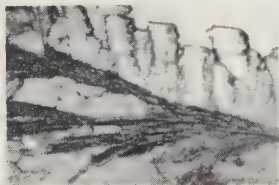


Abb. 24

Luminal - Phanodorm 10 : 10
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 90 x

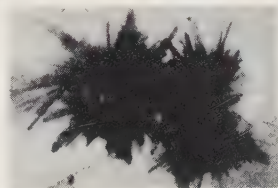


Abb. 25

Luminal - Phanodorm 7 : 3
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 90 x

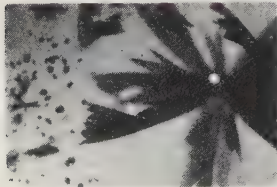


Abb. 26

Luminal - Phanodorm 10 : 10
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 300 x

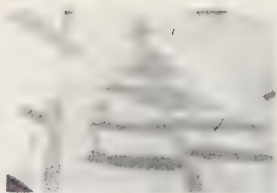


Abb. 27

Luminal - Phenodorm 10 : 10
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 260 x

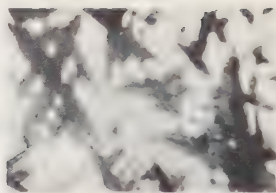


Abb. 28

Luminal - Phenodorm 10 : 10
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

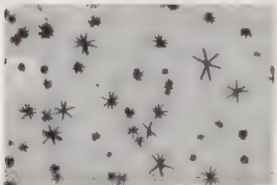


Abb. 29

Luminal - Phenodorm 10 : 10
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 380 x

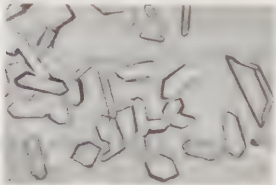


Abb. 30

Luminal - Phenodorm 10 : 10
Mikrosublimat
Pol 10 Vergr. 370 x

2. Luminal - Stadadorm

Es wurden Gemische der Reinsubstanzen im Verhältnis 5 : 5 und 3 : 7 mg je 30 Min. lang sublimiert. Im Papier fand sich eine geringe Menge eines feinen, graubraunen Pulvers, welches bei der Fe-Cl-J - Reaktion keine typischen Kompl. lieferte.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

10,5 - 13,5 cm v. R. bildeten sich teilweise auskristallisierende Tr. mit Einlagerung von stengeligen, zuweilen pinselartig aufgezwigten und nahezu quer fragmentierten Aggregaten. 14 - 20 cm v. R. traten deutlichere, flache, pinselartig verzweigte Stengel auf. Sie waren vielfach verwachsen und hatten so unregelmäßige Begrenzungen, daß keine Messungen möglich waren. (Abb. 31).

Mischungsverhältnis 3 : 7

11 - 13 cm v. R. waren die gleichen stengeligen Gebilde anzu-

treffen wie bereits beschrieben. Von 14 - 17,5 cm schloß sich eine Fraktion mit längsorientierten Kristallaggregaten an (Abb. 32). Von 16 - 20 cm folgten Bilder, wie sie von Stadadorn bekannt sind.

Fe-Cl-J - Komplex:

Die einzelnen Fraktionen aus jedem Rohr wurden getrennt untersucht, dabei entstanden stets die gleichen Komplexe.

Unmittelbar nach Erwärmen bildeten sich typische Mischformen, die nur durch ihren Habitus charakterisiert waren. Es handelte sich um gefiederte, braungelbe Sternchen mit grünlichen bis goldbraunen Polarisationsfarben, Ausl. schief zur Längsrichtung der Einzelkristalle (etwa 40°). Es bestand kein nennenswerter Dichr. Der Verzweigungswinkel betrug primär und sekundär etwa 60° (Abb. 33).

Daneben kamen dunkler braune, einzeln oder gekreuzt und stets flach aufliegende, angenähert rechteckige Kompl. mit eingekerbten und sehr unregelmäßigen Längsseiten vor (Abb. 34).

In der Peripherie liegende dunkelbraune Gebilde konnten wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmt werden; sie sahen aus wie dunkle Pünktchen.

Alle Kompl. waren nach 2 Tagen noch fast unverändert.

Mikrosublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

Untere Fraktion (10,5 - 13,5 cm): Bei 123° entstanden Tr.

Fp $137 - 144^\circ$.

Obere Fraktion (14 - 20 cm): Bei 118° bildeten sich vereinzelte Stengel, die zu Prismen auswuchsen, bei 127° Tr. Fp $137 - 143^\circ$.

Mischungsverhältnis 3 : 7

Untere Fraktion (11 - 13 cm): Ab 133° Stengel und Prismen, ab 138° Tr. Fp $144 - 151^\circ$.

Mittlere Fraktion (14 - 17,5 cm): Ab 135° Prismen, ab 143° Tr. Fp $144 - 149^\circ$.

Obere Fraktion (16 - 20 cm): Ab 123° Prismen, ab 138° Tr. Nicht sublimierte Substanzpartikel schmolzen bei $144 - 149^\circ$, die Prismen zwischen 149 und 154° .

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Nur bei Sublimation eines Gemisches im Verhältnis 3 : 7 trat die Stadadorm - Komponente in reiner Form auf, in allen anderen Fällen erhielten wir nur Mischformen. Die Schmelzpunkte aus den beiden Vak.Subl. lagen ungefähr im gleichen Temperaturbereich, was darauf schließen läßt, daß die einzelnen Fraktionen jedes Gemisches annähernd die gleiche Zusammensetzung aufwiesen. Die Luminal - Komponente kam nirgends zum Vorschein, so daß eine Identifizierung dieses Gemisches nicht möglich sein dürfte.

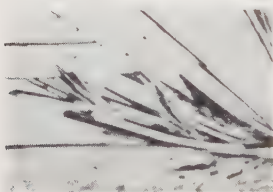


Abb. 31
Luminal - Stadadorm 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

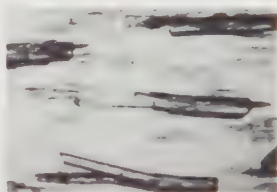


Abb. 32
Luminal - Stadadorm 3 : 7
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 110 x

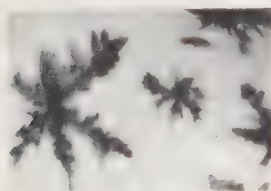


Abb. 33
Luminal - Stadadorm 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 330 x



Abb. 34
Luminal - Stadadorm 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 330 x

3. Luminal - Veronal

Es wurden Gemische der Reinsubstanzen im Verhältnis 1 : 1, 7 : 3 und 9 : 1 je 30 Min. lang sublimiert. Die mg - Mengen waren in diesem Fall nicht genau bekannt, sie betrugen jedoch bei allen drei Versuchen annähernd 10 mg. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 1 : 1

7 - 8,5 cm v. R. entstanden undeutlich verwachsene Aggregate, in denen vielfach einzelne, sehr dünne, ungeordnet aufliegende Lamellen zu erkennen waren. Häufig waren auch nahezu parallel verwachsene Lamellenschichtungen mit abgeschmolzenen Kanten. Zwischen 8,5 und 14 cm lagen dicke und schräg zur Folie orientierte (etwa 45°), lanzettförmige oder spindelige Kristalle, teils einzeln, teils gekreuzt, teils rosettenartig gelagert. Weitere, halbspindelig ausgebildete Formen wuchsen ebenfalls schräg zur Folienoberfläche (Abb. 35). Sie gingen in regelmäßig begrenzte, vorwiegend längs ausgerichtete, meist solitäre Rauten über (Abb. 36). Am Ende folgten kleine, meist rechteckige Plättchen, die der 4. Modifikation des Veronals entsprachen (Abb. 37).

Mischungsverhältnis 7 : 3

9,5 - 22 cm v. R. wuchsen sehr dichte Drusen, die am Rande nur schwer lamellenartige Strukturen erkennen ließen. Vereinzelt lagen häufig parallel verwachsene, unregelmäßig begrenzte, ziemlich dicke, stengelige Kristalle dazwischen (Abb. 38). Ab 13 cm wurden die Drusen langgestreckt mit aufgehellter Mittelpartie, sie gingen langsam in kleine, spindelige, längs zur Folie orientierte Kristalle über (Abb. 39). Den Abschluß der Fraktion bildeten wieder Veronal - Kristalle der 4. Modifikation.

Mischungsverhältnis 9 : 1

4,5 - 8 cm v. R. war die Folie hauchartig beschlagen, daneben bildeten sich Tr., die nach 8 Wochen sphär. auskristallisiert waren. Von 8 - 9 cm folgten Rosetten aus vielfach überlagerten, plättchenartigen Aggregaten mit angedeuteter Rautenform und Spaltlinien im Winkel von etwa 69° (Abb. 40). Sie gingen, zwischen 9 und 15,5 cm, in unregelmäßige, mehr schuppige Gebilde über, aus welchen von etwa 13 cm ab teilweise vereinzelte, unregelmäßige, rautenförmige Plättchen und Prismen entstanden. (Abb. 41).

Objektträgerpräparat der zuletzt genannten Fraktion (13-15 cm):

Es handelte sich um keilförmige Kristalle mit starken Polarisationsfarben 1. - 4. Ordnung, nahezu gerader Ausl. in Rich-

tung der Längskanten. Ein Achsenaustritt war nicht zu finden. (Abb. 42).

Fe-Cl-J - Komplex:

Die einzelnen Fraktionen aus den drei Röhren wurden getrennt untersucht, dabei ergaben sich sehr unterschiedliche Komplexe.

Mischungsverhältnis 1 : 1

Untere Fraktion (7 - 8,5 cm): Es entwickelten sich rasch gekreuzte und kastanienblattähnliche, blaßgelbe, im pol. Licht an dünnen Stellen grün, an dickeren gelb bis goldbraun gefärbte Kristalle. Die Ausl. war nicht konstant, meist aber war sie schief zur Längsachse der einzelnen Formen. Ebenso wechselte der Winkel bei vorhandener Zwillingsbildung. Der Dichr. war sehr schwach entwickelt, quer zur Ausl.richtung. Diese Formen alterten bereits nach 10 Min. (Abb. 43).

Obere Fraktion (ca 12 cm): reine Veronal - Komplexe.

Mischungsverhältnis 7 : 3

Untere Fraktion (10 cm): reine Luminal - Komplexe.

Mittlere Fraktion (bei 14 cm): Sofort nach Erwärmen bildeten sich braungelbe, im pol. Licht grünliche bis goldgelbe, strahlige Rosetten mit Sekundär- und Tertiärsprossungen, welche in sich parallel gerichtet waren. Der Abzweigungswinkel betrug etwa 63° , Ausl. etwa 26° schief zur Längsachse (Abb. 44). Bei besserer Kantenbildung entstanden zusammengesetzte Rauten mit wechselndem Rautenwinkel, im Mittel 88° . Es handelte sich meist um Parallelverwachsungen (Abb. 45).

Obere Fraktion (ca 20 cm): reine Veronal - Komplexe.

Mischungsverhältnis 9 : 1

Untere Fraktion (bei 7 cm): reine Luminal - Komplexe.

Mittlere Fraktion (bei 8,5 cm): reine Luminal - Komplexe.

Obere Fraktion (13 - 15 cm): Die entstandenen Kompl. ähnelten Veronal, sie bildeten lange, strahlige, wenig verzweigte Stengel mit grün-gelben Polarisationsfarben und einer Ausl. von teils $1 - 2^{\circ}$, teils 8° schief zur Längsachse. γ' längs. Parallel zu den Nicols war kein Dichr. nachweisbar, quer dazu ziemlich starker Pleochroismus (Abb. 46).

Mikrosublimation:

Mischungsverhältnis 1 : 1

Es wurde nur die obere Fraktion verwendet (12 cm): Bei 142° bildeten sich Prismen, in verschiedenen Ebenen auswachsend, bei 179° Tr. (Abb. 47). Fp $188 - 189^{\circ}$.

Mischungsverhältnis 7 : 3

Untere Fraktion (10 cm): Ab 168° Tr. Fp $172 - 173^{\circ}$.

Mittlere Fraktion (13 cm): Bei 136° bildeten sich vereinzelte Nadeln, die bei 145° wieder verschwunden waren. Ab 156° kamen Tr. Fp $160 - 161^{\circ}$.

Obere Fraktion (16 cm): Bei 158° Tr. Ab 160° folgten lange, z. T. parallel verwachsene Stengel, bei 173° war die gesamte Substanz sublimiert. Ab 184° kamen erneut Tr. Fp $186 - 188^{\circ}$.

Mischungsverhältnis 9 : 1

Untere Fraktion (7 cm): Bei 112° wuchsen aus den Substanzpartikeln feinste Prismen aus, die sich langsam vergrößerten. Bei 135° folgten Tr., bei 156° spärliche, teilweise rautenförmige, unregelmäßig verwachsene Plättchen. Fp $168 - 171^{\circ}$.

Mittlere Fraktion (9 cm): Bei 164° Tr. Fp $167 - 170^{\circ}$.

Obere Fraktion (14 cm): Bei 149° bildeten sich lange, dünne Prismen in verschiedenen Ebenen, teilweise parallel verwachsen. Fp $173 - 174^{\circ}$.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Bei diesem Gemisch aus Luminal und Veronal machte sich eine starke Abhängigkeit der Kristallformen von den Mengenverhältnissen der Ausgangssubstanzen bemerkbar. Jedes Gemisch, sogar jede Fraktion eines einzelnen Gemisches, wies andere Kristallbilder auf. Trotzdem konnten beide Ausgangsstoffe als solche wieder gefunden werden. Bei der Vakuumsublimation trat nur Veronal in reiner Form auf, Luminal war in den Mischformen aufgegangen. Mit Fe-Cl-J erhielten wir neben Mischkomplexen auch typische Luminal- und Veronal-Komplexe, deren Anzahl mit dem verwendeten Mischungsverhältnis schwankte. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Fraktionen lagen angenähert in dem Temperaturbereich, der der Reinsubstanz entspricht. Beide Substanzen konnten also eindeutig wieder erkannt werden.

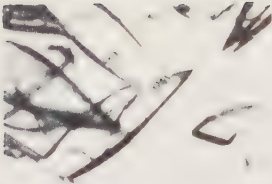


Abb. 35
Luminal - Veronal 1 : 1
Vak.Subl., Folie ausgebreitet
Pol 10 Vergr. 320 x

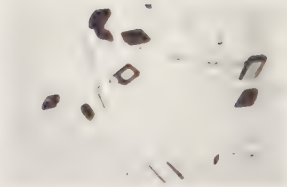


Abb. 36
Luminal - Veronal 1 : 1
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 90 x



Abb. 37
Luminal - Veronal 1 : 1
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

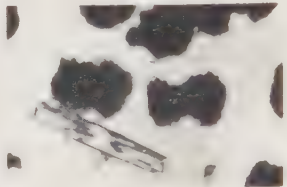


Abb. 38
Luminal - Veronal 7 : 3
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x



Abb. 39
Luminal - Veronal 7 : 3
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

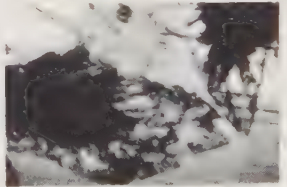


Abb. 40
Luminal - Veronal 9 : 1
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 90 x

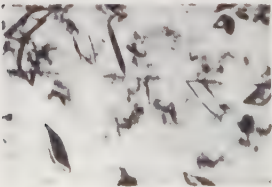


Abb. 41
Luminal - Veronal 9 : 1
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x



Abb. 42
Luminal - Veronal 9 : 1
Objektträgerpräparat
Pol 50

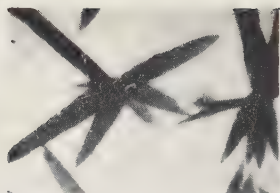


Abb. 43
Luminal - Veronal 1 : 1
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 390 x

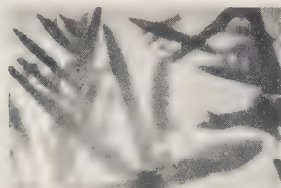


Abb. 44
Luminal - Veronal 7 : 3
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 240 x

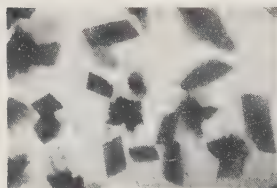


Abb. 45
Luminal - Veronal 7 : 3
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 410 x

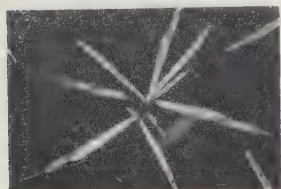


Abb. 46
Luminal - Veronal 9 : 1
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. ca 150 x
pol. Licht

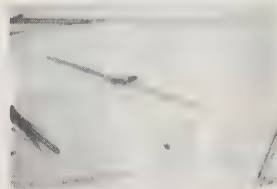


Abb. 47
Luminal - Veronal 1 : 1
Mikrosublimat
Pol 10 Vergr. 440 x

4. Pernocton - Veronal

Es wurden Gemische der Reinsubstanzen im Verhältnis 5 : 5 und 7 : 3 je 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

10 - 11,5 cm v. R. entstanden farblose Tropfen, die sich nach 10 Tagen teilweise in mikrokristalline Strukturen umgewandelt hatten. Von 11,5 - 13,5 cm erfolgte ein langsamer Übergang in büschelartige oder parallel verwachsene Kristallaggregate und weiterhin in rautenförmige flache Kristalle (Abb. 48). Bis 19 cm schloß sich eine Fraktion an, die ähnlich begann, dann aber in vorwiegend quer angeordnete Kristalle ähnlich der 4. Modifikation von Veronal übergang (Abb. 49).

Mischungsverhältnis 7 : 3

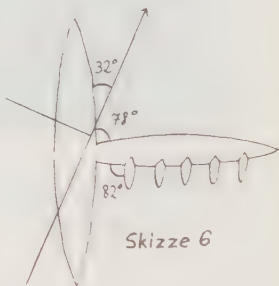
Dieses Gemisch wurde in einem anderen Gerät sublimiert, weshalb die Entfernungen v. R. bei beiden Rohren nicht vergleichbar sind. 12 - 12,5 cm v. R. lag ein kleiner Tropfen. Anschließend von 15 - ca 21,5 cm folgten Veronal - ähnliche Kristalle wie oben beschrieben.

Fe-Cl-J - Komplex:

Die beiden Fraktionen beider Gemische wurden getrennt untersucht; die Ergebnisse stimmten überein.

Aus den Tropfen entstanden reine Pernocton - Komplexe.

Aus den oberen Fraktionen bildeten sich neben typischen Pernocton - Formen verzweigte und gefiederte, gelbbraune, im pol. Licht gelbgrüne bis goldbraune Mischkompl. mit Ausl. in 33° Neigung zur Längsachse und starkem Dichr. parallel zu den Nicols. Die Fiederungswinkel waren unterschiedlich, zwischen 78 und 82° schwankend. Die gefiederten Formen entstanden unmittelbar nach Erwärmen, die Pernocton - Kompl. nach etwa 10 Min., beide waren einige Std. haltbar (Abb. 50, Skizze 6).



Skizze 6

Die Fe-Cl-J - Reaktion mit gealtertem Sublimat (nach etwa 3 Monaten) ließ teilweisen Übergang in Veronal - Kompl. erkennen.

Mikrosublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

Mittlere Fraktion (11,5 - 13,5 cm): Bei 110° Tr., bei 111 - 113° schmolz ein Teil der Substanz, bei 128° bildeten sich prismatische und tafelige, rautenartige Kristalle ähnlich der 2. Modifikation von Veronal (Abb. 51) Fp 150 - 164°.

Obere Fraktion (bei 18 cm): Bei 130° entstanden Prismen und Tafelchen wie oben angegeben, bei 155° Tr. Fp 176 - 177°.

Mischungsverhältnis 7 : 3

Es wurde nur die obere, kristalline Fraktion verwendet. Bei 111° erschienen Tr., bei 119° zunächst tafelerartige, später auch prismatische Formen, bei 154° kamen erneut Tr. Fp 166 - 174°.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Beide Substanzen waren zu trennen, die Veronal - Komponente kam im Vak.Subl. und Mikrosublimat zum Vorschein, das Pernocton bei der Fe-Cl-J - Reaktion. Schmelzpunkte waren uncharakterist.



Abb. 48

Pernocton - Veronal 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 120 x

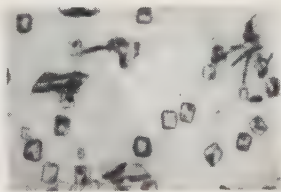


Abb. 49

Pernocton - Veronal 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 120 x

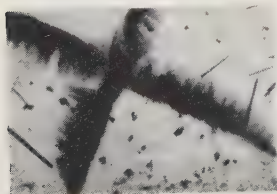


Abb. 50

Pernocton - Veronal 7 : 3
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 430 x

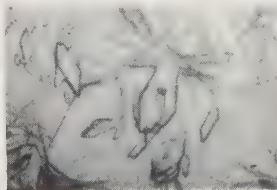


Abb. 51

Pernocton - Veronal 7 : 3
Mikrosublimat
Pol 10 Vergr. 300 x

5. Medomin - Phanodorm

Es wurden Gemische im Verhältnis 5 : 5 und 7 : 3 mg je 30 Min. lang sublimiert, wobei von Medomin Reinstanz, von Phanodorm ein Äther-Extrakt aus Tabletten zur Anwendung kamen. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

8 - 13 cm v. R. schlugen sich Tropfen nieder, bei 11,5 cm lagen zwei Drusen aus dicht gelagerten, tafeligen, schräg gestellten Kristallen mit scharf begrenzten Kanten und abgeschrägten Enden.

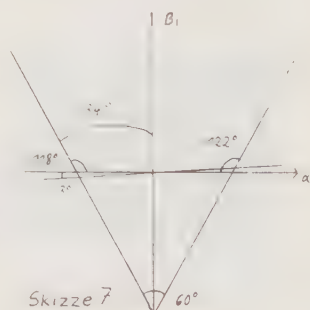
Mischungsverhältnis 7 : 3

Dieses Gemisch wurde in einem anderen Gerät sublimiert, so daß die Werte aus beiden Rohren nicht vergleichbar sind.

5,5 - 8 cm v. R. fanden sich neben zahlreichen Tropfen winzig kleine, kaum sichtbare, verzweigte Nadeln. Es schlossen sich von 8,5 - 12,5 cm plättchenartige, teilweise geschichtete und gebündelte, vorwiegend sechseckige Kristalle mit Phanodorm - ähnlichen Formen an, die unregelmäßige Spaltlinien und schillernde Polarisationsfarben aufwiesen (Abb. 52). Von 15 - 18 cm folgten Aggregate ähnlicher Art aus zueinander parallel gerichteten Einzelkristallen (Abb. 53). Die Aggregate als solche sahen schiefrig aus und waren schräg zur Folie orientiert.

Objektträgerpräparat (Mischungsverh. 7 : 3, 8,5 - 12,5 cm):

Vollständig ausgebildete Kristalle wurden nicht gefunden, sondern lediglich parallel verwachsene, schiefrige Bruchstücke, an welchen jedoch die Bestimmungsstücke abgelesen werden konnten. Die Kantenwinkel schwankten zwischen 118 und 122° , bei fehlender Abstumpfung der Spitze hatte diese einen Winkel von 60° (Skizze 7). Die Kristalle waren optisch zweiachsig, Achsenebene asymmetrisch, Ausl.schiefe 34° . Es fanden sich zwei Achsenausstritte am



Rande des Gesichtsfeldes und Austritt der Bisektrix nahe der Mittellinie. Eine zweite, der ersten ähnliche Form hatte ein monosymmetrisches Interferenzbild ohne Achsenaustritt und mit stumpfer Bisektrix im Gesichtsfeld. Kantenwinkel waren an den unregelmäßigen Bruchstücken nicht meßbar. Die Kristalle waren mit Phanodorm nicht zu vergleichen.

Fe-Cl-J - Komplex:

Die einzelnen Fraktionen beider Gemische wurden getrennt untersucht, die Komplexe glichen sich weitgehend.

Neben zahlreichen typischen, sternchenartigen Phanodorm - Kompl. entstanden gröbere, vollständig lichtabsorbierende, blaßgelbe bis blaßbraune Gebilde, die meist schief gekreuzte, parallel gebündelte Stengel darstellten. Der Dichr. war unterschiedlich, schwach bis kräftig, am stärksten parallel zur Ausl.richtung, γ^s parallel zu den Nicols. Ausl. trat in der Regel schief zur Längsachse ein, wobei die Winkel stark wechselten.

Größere, hellbraune Gebilde erinnerten an Medomin - Kompl., sie besaßen grünliche bis rotbraune Polarisationsfarben und stellten primär gefiederte, in der Grundform rautenähnliche Formen mit unregelmäßigen Begrenzungen dar (Abb. 54).

Mikrosublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

Obere Fraktion (11,5 cm): Bei 124° entstanden Tr., bei 140° spärliche, tafelige Kristalle mit stark abgerundeten Ecken. Fp $147 - 151^{\circ}$.

Mischungsverhältnis 7 : 3

Mittlere Fraktion (8,5 - 12,5 cm): Bei 137° Tr. Fp $143 - 151^{\circ}$.
Obere Fraktion (15 - 18 cm): Bei 133° Tr. Fp $141 - 146^{\circ}$.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Vak.Subl. und Schmelzpunkte waren uncharakteristisch, sie ließen keine Schlüsse zu auf die Art der verwendeten Ausgangssubstanzen. Bei der Fe-Cl-J - Reaktion traten jedoch neben Mischformen auch typische Phanodorm - Kompl. auf. Eine zweite Kompl. - Form erinnerte stark an Medomin.

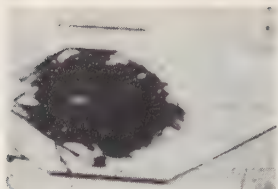


Abb. 52
Medomin - Phanodorm 7 : 3
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 230 x

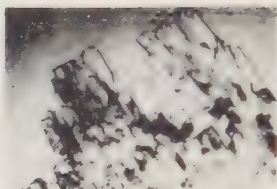


Abb. 53
Medomin - Phanodorm 7 : 3
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 110 x



Abb. 54
Medomin - Phanodorm 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 320 x

6. Medomin - Rectidon

Es wurden Gemische der Reinsubstanzen im Verhältnis 5 : 5 und 7 : 3 mg je 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Bei beiden Gemischen setzten sich nur Tropfen ab in einer Entfernung von 9 - ca. 16 cm v. R. Vereinzelt waren kleine, kaum sichtbare Kristallkerne zu erkennen. Die größeren Tropfen waren nach 4 Tagen sphär. auskristallisiert.

Fe-Cl-J - Komplex:

Es entstanden, auch bei Anwendung anderer Reagenzien wie Cu-J und Bi-J, nur braune Tropfen.

Mikrosublimation:

Sie wurde nicht ausgeführt, da sich kein kristallines Vak. Subl. gebildet hatte.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Bei diesem Gemisch konnten wir weder durch Sublimation noch mit Fe-Cl-J Kristalle gewinnen, obwohl jede der Ausgangssubstanzen durchaus kristalline Formen entwickeln kann. Eine Trennung war hier nicht möglich.

7. Sandoptal - Dormovit

Es wurden Gemische im Verhältnis 5 : 5 und 7 : 3 mg je 30 Min. lang sublimiert, wobei von Sandoptal Reinsubstanz, von Dormovit ein Äther-Extrakt aus Tabletten verwendet wurde. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

Dieses Gemisch wurde in einem anderen Gerät sublimiert, weshalb die Werte aus beiden Sublimationsrohren nicht vergleichbar sind. 12,5 - 13,5 cm v. R. befand sich ein großer Tropfen, der nach Tagen sphär. auskristallisiert war. Es schloß sich bis 22,5 cm eine Fraktion an, die mit Tropfen begann, dann in zahlreiche Aggregate aus flachen, unscharf begrenzten, häufig parallel verwachsenen und zu Drusen angeordneten Stengeln überging. Sie waren häufig von kristalloiden Strukturen umgeben (Abb. 55).

Mischungsverhältnis 7 : 3

5,5 - 6 cm v. R. befand sich ebenfalls ein Tropfen, der nach 8 Tagen auskristallisiert war. Bis zu 15 cm folgte eine Fraktion, die mit der oben beschriebenen übereinstimmte.

Fe-Cl-J - Komplex:

Die verschiedenen Fraktionen wurden getrennt untersucht, die entstandenen Kompl. glichen sich weitgehend.

Aus den Tropfen bildeten sich typische Dormovit - Kompl.

Aus den oberen Fraktionen entwickelten sich einige Min. nach Erwärmen verschiedenartige Kompl., die starke Ähnlichkeit mit

Sandoptal hatten. Sie besaßen angedeutete Nadelnform, die parallelen Längskanten waren gut ausgebildet, die queren Kanten krumm. Quer zu den Nicols bestand starker Dichr., Ausl.schiefe 4° zur Längsachse. Die Polarisationsfarben waren goldgelb.

Weiter hatten sich spießige, unregelmäßige Kompl. gebildet, mit grün - goldbraunen Polarisationsfarben, Ausl.schiefe etwa 20° zur Längsachse, sehr schwachem Dichr. in der Ausl.richtung (Abb. 56. Diese Spieße hatten wir auch mit reinem Sandoptal erhalten).

Mikrosublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

Untere Fraktion (12,5 - 13,5 cm): Bei 122° Tr. Fp 128 - 131° .

Obere Fraktion (ca 17 cm): Bei 111° kamen Tr., bei 112° sehr feine Nadeln. Fp 125 - 129° .

Mischungsverhältnis 7 : 3

Obere Fraktion (6 - 15 cm): Bei 116° bildeten sich feine Nadeln, bei 130° Tr. Fp 133 - 134° .

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Bei der Vakuumsublimation entstanden zwei Fraktionen, die jedoch noch keine Identifizierung zuließen. Die Fe-Cl-J - Reaktion ergab deutlich unterscheidbare Dormovit - bzw. Sandoptal-Komplexe. Die Schmelzpunkte waren uncharakteristisch. Beide Substanzen konnten also an Hand ihrer Komplexe erkannt werden.

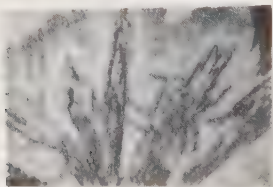


Abb. 55
Sandoptal - Dormovit 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 80 x



Abb. 56
Sandoptal - Dormovit 7 : 3
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 350 x
(reine Sandoptal - Form)

8. Sandoptal - Neravan

Es wurden Gemische der Reinsubstanzen im Verhältnis 10 : 10, 14 : 6 und 18 : 2 mg je 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 10 : 10

7,5 - 9,5 cm v. R. bildete sich ein schwach gelber Tropfen, der nach 30 Min. zu großen, parallel verwachsenen, in Längsrichtung zur Folie orientierten, stengeligen Gebilden mit queren Spaltlinien auskristallisiert war. Von 9,5 bis etwa 14 cm folgten verzweigte, teilweise fächerartig angeordnete, lamelläre und stengelige Kristalle mit abgeschrägten Enden (Abb. 57). Vereinzelt waren rein prismatische Formen mit großer Ähnlichkeit zu Neravan zu sehen.

Mischungsverhältnis 14 : 6

Es entstanden zwei Fraktionen, die den oben beschriebenen weitgehend glichen: 9,5 - 11,5 cm v. R. ein Tropfen, 11,5 - 16 cm v. R. Prismen und die verzweigten stengeligen Kristalle.

Mischungsverhältnis 18 : 2

7,5 - 14 cm v. R. entstanden derbe, solitär liegende oder parallel verwachsene, nicht rein prismatische, stengelige Kristalle. Sie saßen der Folie meist flach auf und hatten spitze oder abgeschrägte Enden.

Objektträgerpräparat (Mischungsverh. 14 : 6, stengelige Krist.):

Neben Bruchstücken der aus Schmelze auskristallisierten Aggregate kamen auch in Längsrichtung verwachsene und nahezu quer gespaltene, flachstengelige Kristalle vor. In der Beobachtungsrichtung war kein Achsenaustritt zu erkennen, Ausl. gerade, γ^* längs, Polarisationsfarben höherer Ordnung, zweiachsig. Viele Bruchstücke waren lamellär gebaut, hatten parallele Längskanten, nahezu quer verlaufende Bruchenden an den Schmalseiten in Richtung der Spaltflächen und ein disymmetrisches Interferenzbild.

Fe-Cl-J - Komplex:

Aus allen Fraktionen der drei Gemische bildeten sich die

gleichen Komplexe.

Unmittelbar nach Erwärmen entstanden strahlige Aggregate mit sehr schmalen, langen, schwach verzweigten und leicht gebogenen Nadeln und Stengeln und spitzen Enden. Die Kompl. wuchsen von einem Zentrum nach verschiedenen Ebenen aus. Sie zeigten im pol. Licht bei stärkerer Doppelbr. goldbraune Farbe, unterschiedliche Ausl.schiefe, Dichr. quer zu den Nicols. Bei unvollständiger Auskristallisation von Nadelbündeln entstanden bauchige Auftreibungen. Teilweise war ein Übergang zu den Reutenformen des Sandoptals angedeutet (Abb. 58).

Weiterhin waren nahezu rechteckige, vielfach längsverzweigte, stark absorbierende Gebilde anzutreffen, die wohl der Sandoptal - Komponente zugerechnet werden dürften.

Bei einem Mischungsverhältnis von 10 : 10 entstanden daneben noch typische Neravan - Komplexe (Abb. 59).

Mikrosublimation:

Es wurden nur die oberen, kristallinen Fraktionen verwendet.

Mischungsverhältnis 10 : 10

Bei 111° entstanden Tr. Fp 116 - 118°.

Mischungsverhältnis 14 : 6

Bei 104° bildeten sich einzelne kleine Nadeln, bei 119° Tr.

Fp 120 - 122°.

Mischungsverhältnis 18 : 2

Bei 107° bildeten sich feine Nadeln, bei 119° Tr. Fp 129 - 131°.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Beide Ausgangssubstanzen traten in reiner Form wieder auf, und zwar Sandoptal bei der Fe-Cl-J - Reaktion, Neravan im Vak. Subl. (allerdings waren nur wenige typische Kristalle zu finden) und bei einem Mischungsverhältnis von 10 : 10 ebenfalls bei der Fe-Cl-J - Reaktion. Die Schmelzpunkte waren uncharakteristisch.

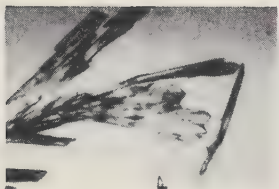


Abb. 57
Neravan - Sandoptal 10 : 10
Vak.Subl. im Kohr
Pol 2,5 Vergr. 90 x



Abb. 58
Neravan - Sandoptal 10 : 10
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 380 x

9. K a l y p n o n - P e r n o c t o n

Es wurden Gemische der Reinsubstanzen im Verhältnis 5 : 5 und 7 : 3 mg je 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Mischungsverhältnis 5 : 5

12,5 - 13,5 cm v. R. befand sich ein Tropfen, der nach 3 Tagen zu mikrokristallinen Strukturen auskristallisiert war. Von 15,5 bis 21 cm folgte ein sehr dichtes, zunächst uncharakteristisches Sublimat, das in immer klarer ausgeprägte, pinselartig aufgezweigte Stengel mit spitzen Enden und schräg verlaufenden Spaltlinien überging. Sie waren vielfach nahezu parallel verwachsen. Nach oben schlossen sich zartere, wellig gebogene und verzweigte Kristallaggregate an. Die Stengel glichen weitgehend reinem Kalypnon.

Mischungsverhältnis 7 : 3

Bei 13 cm lag ein kleiner Tropfen, von 16 - 21 cm folgten die gleichen Kristalle wie oben geschildert.

Fe-Cl-J - Komplex:

Aus den Tropfen bildeten sich nach etwa 10 Min. typische Pernocton - Komplexe. Die beiden oberen Fraktionen ergaben charakteristische Kalypnon - Komplexe.

Mikrosublimation:

Es wurden nur die beiden oberen, kristallinen Fraktionen verwendet. Die Daten stimmten völlig überein.

Bei 99° bildeten sich feine Nadeln, bei 112° Tr. Zwischen 114 und 117° schmolz ein Teil der Substanz, von 117 - 124° der restliche Teil und das Sublimat.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Beide Ausgangssubstanzen sublimierten getrennt, aus den einzelnen Fraktionen entstanden die entsprechenden, für die Ausgangsstoffe charakteristischen Komplexe. Die Schmelzpunkte wichen etwas von den Normalwerten ab.

10. K a l y p n o n - S e c o b a r b i t a l

Es wurden Gemische im Verhältnis 5 : 5 und 7 : 3 mg je 30 Min. lang sublimiert, dabei kam von Kalypnon Reinsubstanz, von Secobarbital Äther - Extrakt aus Tabletten zur Anwendung. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

Beide Gemische ergaben völlig gleiche Sublimate.

9,5 - 12 cm v. R. entstand ein schwach gelber Tropfen, der nach 4 Tagen zu sphär. und sehr blassen, dünnen, besenartig verzweigten Strukturen auskristallisiert war. Von 12 - 15 cm folgten sehr blasse, kaum sichtbare, mikrokristalline Gebilde.

Fe-Cl-J - Komplex:

Sofort nach Erwärmen entstanden typische Kalypnon - Kompl. Weiter waren dunkelbraune Tropfen mit kleinen, spitzen, zackenartig dem Rand aufsitzenden Auswüchsen vorhanden, wie sie bei Kalypnon nicht vorkommen. Sie bildeten sich nur sehr schwer und konnten wegen ihrer Kleinheit nicht näher bestimmt werden.

Mikrosublimation:

Sie wurde nicht durchgeführt, da kein kristallines Sublimat entstanden war.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Das Vak.Subl. war uncharakteristisch, bei der Fe-Cl-J - Reaktion traten typische Kalypnon - Kompl. auf. Secobarbital konnte nicht erkannt werden, es bildet allerdings auch in reiner Form keine Kristalle.

11. L u m i n a l - M e d o m i n - P h a n o d o r m

Es wurde ein Gemisch aus je 5 mg Luminal und Medomin in Reinsubstanz sowie 5 mg eines Phanodorm - Ätherextraktes aus Tabletten 60 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand. Ein zweiter Versuch mit gleichen Mengenverhältnissen und unter gleichen Bedingungen ergab so weitgehende Übereinstimmung, daß beide Versuche zusammen beschrieben werden können.

Vakuumsublimation:

3,5 - 5,5 cm v. R. lag ein klarer Tropfen, von 4 - 10 cm folgte eine ziemlich einheitliche Fraktion, bestehend aus schmalstengeligen, prismatischen, pinselartig formierten Kristallen (Abb. 59).

Bei dem zweiten Versuch waren die prismatischen Kristalle zunächst in gleicher Weise angeordnet, von 5 - 8 cm waren sie jedoch in Längsrichtung zur Folie orientiert. Sie lagen flach auf und waren teilweise parallel verwachsen (Abb. 60).

Objektträgerpräparat:

Es handelte sich um offenbar triklone Kristalle mit monosymmetrischem Interferenzbild und Ausl. 22° schief zur Längsachse.

Fe-Cl-J - Komplex:

Unmittelbar nach Erwärmen bildeten sich Komplexe ähnlich einem Medomin - Phanodorm - Gemisch, die länger als 24 Std. haltbar waren. Manchmal kamen unregelmäßig gebaute Rauten mit einem Kantenwinkel von 73° vor, die schillernde Polarisationsfarben und deutlichen Dichr. aufwiesen, sobald die Längskanten quer zu den Nicols lagen. Je weiter vom Rückstand entfernt das Sublimat entnommen wurde, umso spitzer und langgezogener wurden

die Komplexe (Abb. 61, 62, 63, 64).

Mikrosublimation:

Untere Fraktion (bei 5 cm): Bei 128° Tr. Fp $148 - 152^{\circ}$.
Mittlere Fraktion (längsorientierte Kristalle): Bei 142° entstanden neben Tr. vereinzelte prismatische und plättchenartige Kristalle. Fp $153 - 156^{\circ}$.
Obere Fraktion (9 - 10 cm): Bei 133° Tr. Fp $155 - 157^{\circ}$.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Es entstanden nur Mischformen, die keine Ähnlichkeit mit den Ausgangssubstanzen besaßen. Auch die Schmelzpunkte waren uncharakteristisch. Eine Identifizierung dieses Gemisches dürfte demnach nicht möglich sein.

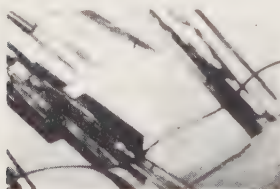


Abb. 59

Luminal - Medomin - Phanod. 5:5:5
Vak. Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 80 x

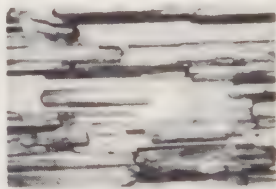


Abb. 60

Luminal - Medomin - Phanod. 5:5:5
Vak. Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 80 x

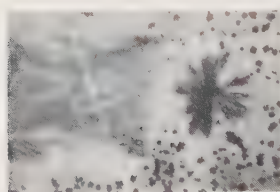


Abb. 61

Luminal - Medomin - Phanod. 5:5:5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 430 x

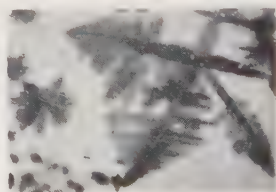


Abb. 62

Luminal - Medomin - Phanod. 5:5:5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

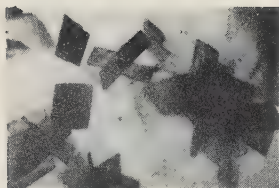


Abb. 63

Luminal - Medomin - Phanod. 5:5:5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 370 x

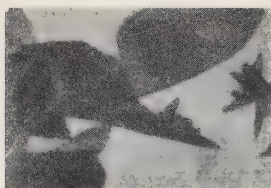


Abb. 64

Luminal - Medomin - Phanod.
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 330 x

C. Gemische, welche Substanzen mit einer von Barbitursäure-Derivaten abweichenden chemischen Zusammensetzung enthalten.

12. Veronal - Cholesterin

Es wurde ein Gemisch aus je 5 mg der Reinsubstanzen 60 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

4,5 - 8 cm v. R. befanden sich reine Cholesterin - Formen (Abb. 65), davon scharf abgesetzt von 8 - 15 cm Kristalle entsprechend der 2. Modifikation von Veronal (Abb. 66).

Fe-Cl-J - Komplex:

Aus der unteren Fraktion waren keine Komplexe zu erhalten, diejenigen der oberen entsprachen reinem Veronal.

Mikrosublimation:

Untere Fraktion (4,5 - 8 cm): Fp 137 - 141°.
Obere Fraktion (8 - 15 cm): Bei 136° bildeten sich Plättchen und kleine Prismen, bei 184° Tr. Fp 187 - 188°.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Beide Substanzen waren bei allen Untersuchungen völlig getrennt und konnten eindeutig erkannt werden.

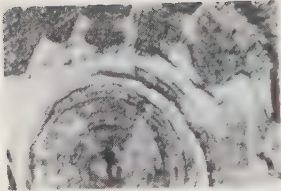


Abb. 65
Veronal - Cholesterin 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 80 x

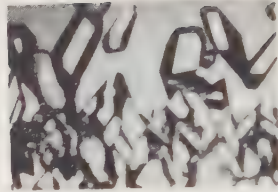


Abb. 66
Veronal - Cholesterin 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 70 x

13. Eukraton - Veronal

Es wurde ein Gemisch von je 5 mg der Reinsubstanzen 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

7 - 12 cm v. R. bildeten sich zunächst sehr große Prismen mit sechseckiger Basis, meist einzeln und in verschiedenen Ebenen auswachsend (Abb. 67).

Ab 9 cm wurden sie plötzlich kleiner und lagen in Haufen beisammen (Abb. 68).

Von 11,5 - 15,5 cm folgte eine Übergangszone mit zerfaserten, wie zerrupft aussehenden Büscheln, wobei die Prismen langsam in tafelige Kristalle übergingen (Abb. 69).

Davon deutlich abzugrenzen waren zwischen 12 und 24 cm Rosetten ähnlich reinem Eukraton, deren Einzelkristalle jedoch langgestreckter und mehr rechteckig gestaltet waren (Abb. 70).

Sie wurden mit steigender Entfernung sehr klein (Abb. 71).

Ab 17 cm folgten sehr schmale, flach aufliegende, gitterartig überkreuzte Kristalle. Das Gitter als solches war in Längsrichtung zur Folie orientiert. (Abb. 72).

Fe-Cl-J - Komplex:

Komplexe aus den prismatischen Kristallen entsprachen der 2. Modifikation des Veronals, solche aus den Rosetten reinem Eukraton.

Mikrosublimation:

Untere Fraktion (Prismen): Bei 123° bildeten sich Prismen ähnlich Veronal, bei 185° Tr. Fp $188 - 189^{\circ}$.

Obere Fraktion (Rosetten): Bei 98° entstanden Plättchen ähnlich Eukraton, bei 118° Tr. Fp $120 - 121^{\circ}$.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Beide Ausgangssubstanzen waren bei allen Untersuchungen getrennt und konnten eindeutig erkannt werden.



Abb. 67
Eukraton - Veronal 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr (8 cm)
Pol 2,5 Vergr. 80 x



Abb. 68
Eukraton - Veronal 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr (9 cm)
Pol 2,5 Vergr. 90 x

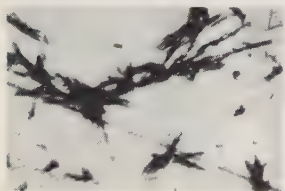


Abb. 69
Eukraton - Veronal 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr (12 cm)
Pol 2,5 Vergr. 90 x



Abb. 70
Eukraton - Veronal 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr (16 cm)
Pol 2,5 Vergr. 90 x

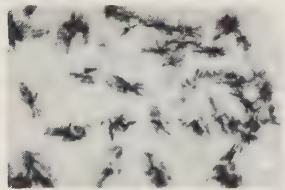


Abb. 71 Eukraton - Veronal
Vak.Sub. im Rohr (18 cm)
Pol 2,5 Vergr. 100 x

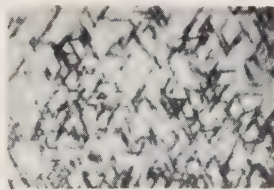


Abb. 72 Eukraton - Veronal
Vak.Subl. im Rohr (18 cm)
Pol 2,5 Vergr. 100 x

14. Eukraton - Doriden

Es wurde ein Gemisch aus je 5 mg der Reinstsubstanzen 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand. Dabei wurde ein anderes Sublimationsgerät verwendet, bei dem die Entfernungen vom Rückstand größer ausfielen.

Vakuumsublimation:

11,5 - 13 cm v. R. entstand ein schwach gelber Tropfen, der in ein dichtes Kristallaggregat überging. An dessen Rande waren große, flach oder schräg aufliegende, oft unvollständig ausgebildete und glimmerartig geschichtete Platten zu erkennen (Abb. 73). Es bestand eine gewisse Ähnlichkeit mit der unteren Fraktion des Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid - Gemisches. Von etwa 15 - 24 cm folgten Rosetten wie bei Eukraton beschrieben.

Fe-Cl-J - Komplex:

Untere Fraktion (Tropfen): Unmittelbar nach Erwärmen entstanden zugespitzte, propellerartige Stängel mit nicht ganz gerade begrenzten Flügeln. Die Mittelpartie war verdickt, zeigte rautenartige Auswüchse oder zickzackartige Einkertungen. Die Kompl. lagen stets einzeln, wiesen etwa gerade Ausl. auf, starke Doppelbr., Pleochroismus zwischen grün und goldbraun in 45° - Stellung der Stängel, γ° längs (Abb. 74).

Mittlere Fraktion (ca 14 cm): Unmittelbar nach Erwärmen bildeten sich unregelmäßig rautenähnlich gebaute Plättchen mit starker Doppelbr. bei guter Lichtdurchlässigkeit. Die Farbe war blaßgelb bis blaßbraun, im pol. Licht gelb, grün und rot (Abb. 75).

Es waren zahlreiche Verwachsungen und Zwillingsbildungen zu finden. Die Kantenwinkel waren nicht konstant, Ausl. etwa in der Winkelhalbierenden, ziemlich kräftiger Pleochroismus in 45° zu den Ausl.richtungen (Abb. 76). Alle Kompl. waren lange haltbar.

Mikrosublimation:

Es wurde nur die mittlere Fraktion verwendet (14 cm); die obere entsprach reinem Eukraton. bei 74° bildeten sich konfluierende Plättchen ähnlich Eukraton, bei 122° Tr. Fp $125 - 126^\circ$.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Eukraton trat bei allen Untersuchungen in charakteristischer Form wieder auf, während Doriden in den Mischformen aufgegangen und als solches nicht mehr zu finden war.

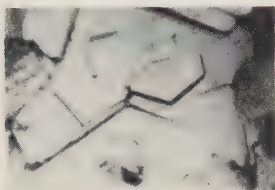


Abb. 73
Eukraton - Doriden 5 : 5
Vak. Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

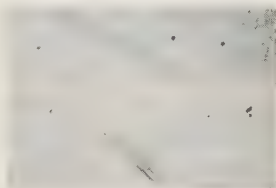


Abb. 74
Eukraton - Doriden 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 330 x

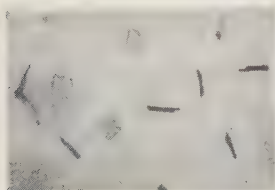


Abb. 75
Eukraton - Doriden 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

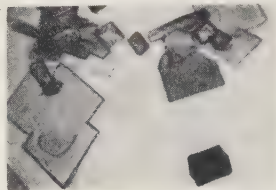


Abb. 76
Eukraton - Doriden 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 300 x

15. Doriden - α -Phenylglutarsäure- imid

Es wurde ein Gemisch aus je 5 mg der Reinsubstanzen 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand. Bei α -Phenylglutarsäureimid handelt es sich um ein Abbauprodukt des Doridens.

Vakuumsublimation:

9,5 - 11,5 cm v. R. entstand ein farbloser Tropfen, bis etwa 16 cm folgten ziemlich stark verwachsene feine Nadeln und Stengel, geschweift oder verzweigt.

Fe-Cl-J - Komplex:

Unmittelbar nach Erwärmen entstanden mehrere Formen, die sich vermischten. Stark verwachsene Reuten waren bläsgelb bis blaßbraun gefärbt, im pol. Licht grünbraun. Sie zeigten starke Doppelbr., Dichr. war in der Längsrichtung ziemlich stark ausgebildet. Besonders charakteristisch waren An- und Auflagerungen sehr kleiner, dunkelbrauner, prismatischer Kristalle in strenger Orientierung zu einer Längskante (Abb. 77).

Daneben kamen stark verwachsene, unregelmäßig begrenzte Plättchen mit Parallelfaserung und starker Lichtabsorption vor, welche kaum Dichr. aufwiesen und eine Ausl.schiefe zur Längsrichtung von etwa 10° hatten (Abb. 78).

Ferner traten kleine Rosetten aus blatt- bis reutenförmigen, dunkelbraunen Kristallen auf, im pol. Licht rotbraun, Ausl.richtung in der Winkelhalbierenden, kein nennenswerter Dichr. (Abb. 79).

Die Plättchen mit Parallelfaserung alterten rasch unter Einkerbung an den Schmalseiten, die übrigen Formen waren länger als 24 Std. haltbar.

Mikrosublimation:

Sie wurde nicht durchgeführt, da die kleinen Nadeln der Folie nur hauchartig aufgelagert waren und in zu geringer Menge vorlagen.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die beiden Substanzen waren nicht zu trennen. Das Vak.Subl. war uncharakteristisch, mit Fe-Cl-J entstand eine große Zahl von Mischkomplexen, aber keine für die Reinsubstanzen typische Form.

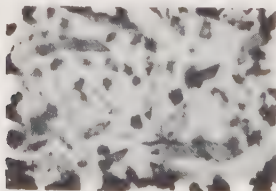


Abb. 77

Doriden - α -Phenylgl. 5 : 5

Fe-Cl-J - Komplex

Pol 10 Vergr. 410 x



Abb. 78

Doriden - α -Phenylgl. 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

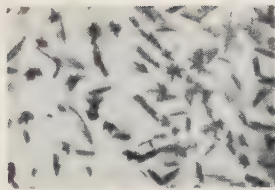


Abb. 79

Doriden - α -Phenylgl. 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 390 x

16. Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid.

Es wurde ein Gemisch aus je 5 mg der Reinsubstanzen 30 Min. lang sublimiert. Im Papier blieb kein Rückstand.

Vakuumsublimation:

7,5 - 9,5 cm v. R. bildete sich ein Tropfen, aus dem über Nacht blättrige, glimmerartige und dicht übereinanderliegende Strukturen auskristallisierten.

Von 9,5 - 12 cm folgten uncharakteristische, bräunliche, sphär. Gebilde.

Nach oben bis 21 cm erschienen neben Tropfen einzelne Rosetten ähnlich Eukraton, jedoch mit geschwungenen Kanten. Die Kristalle waren häufig unvollständig bruchstückartig ausgebildet und auf die Kante gestellt (Abb. 80).

Die Zwischenräume waren mit sehr kleinen, braunen Nadelchen ausgefüllt, welche wahrscheinlich aus den Tropfen auskristallisiert waren (Abb. 81).

Fe-Cl-J - Komplex:

Obere Fraktion (Rosetten): typische Eukraton - Komplexe.

Aus der unteren Fraktion entstanden unmittelbar nach Erwärmen neben Formen, wie sie für Eukraton und α -Phenylglutarsäureimid charakteristisch sind, hellbraune, bäumchenartig verzweigte Gebilde mit zugespitzten Enden (Abb. 82).

Ferner wurden fast schwarze, geschwungene, zarte Kompl. be-

obachtet, deren zugespitzte Enden oft nach Art eines X auseinanderwichen; manchmal waren sie auch aufgefasert (Abb. 82).

Die beiden letztgenannten Formen hatten sich nach etwa 10 Min. in kleine Rauten ähnlich denen des α -Phenylglutarsteroids umgelagert, die geschwungenen Gebilde hatten sich gestreckt (Abb. 83).

Mikrosublimation:

Untere Fraktion (7,5 - 9,5 cm): Bei 80° entstanden kleine spitze Nadeln, einzeln, überkreuzt und in Haufen liegend (Abb. 84). Bei 137° kamen Tr. Fp $139 - 140^{\circ}$.

Mittlere Fraktion (9,5 - 12 cm): Bei 96° schmolz ein Teil der Substanz, bei 105° bildeten sich Tr. und einzelne Nadeln. Fp $136 - 137^{\circ}$.

Obere Fraktion (12 - 21 cm): Bei 110° entstanden konfluierende Plättchen, wie sie von Eukraton bekannt sind, bei 121° Tr. Fp 124° .

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Beide Substanzen waren mit Hilfe von Fe-Cl-J eindeutig zu trennen, Eukraton kam auch im Vak.Subl. in typischer Form zum Vorschein. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Fraktionen entsprachen den Werten der Reinsubstanzen.

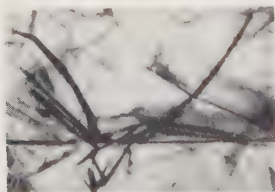


Abb. 80
Eukraton - α -Phenylgl. 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

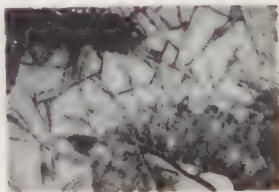


Abb. 81
Eukraton - α -Phenylgl. 5 : 5
Vak.Subl. im Rohr
Pol 2,5 Vergr. 100 x

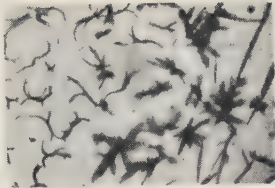


Abb. 82
Eukraton - α -Phenylgl. 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x

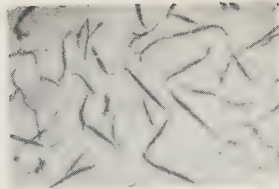


Abb. 83
Eukraton - α -Phenylgl. 5 : 5
Fe-Cl-J - Komplex
Pol 10 Vergr. 400 x



Abb. 84
Eukraton - α -Phenylgl. 5 : 5
Mikrosublimat
Pol 10 Vergr. 380 x

Erklärung der vorkommenden Abkürzungen:

Ausl.....	Auslöschung
Dichr.....	Dichroismus
Doppelbr.....	Doppelbrechung
Kompl.....	Komplex(e)
α -Phenylgl.....	α -Phenylglutarsäureimid
pol.....	polarisiert
sphär.....	sphäritisch
Tr.....	Tröpfchen
Vak.Subl.....	Vakuumsublimat
v. R.....	vom Rückstand (entfernt)

V. Besprechung der Ergebnisse.

Die vorliegende Versuchsreihe soll der Verbesserung des Nachweises von Barbituratgemischen dienen. Zu diesem Zweck wurden 16 Gemische aus Barbituraten sowie einigen barbituratfreien Substanzen auf ihre Fähigkeit zu Mischkristallbildung hin untersucht. Dabei wurden so kleine Mengen verwendet, wie sie für die toxikologische Praxis in Betracht kommen. Bereits 1942 hatte M. Brandstätter darauf hingewiesen, daß wegen des häufigen Vorkommens von Polymorphie und Isomorphie bei Barbituraten Mischkristallbildung zu erwarten sei; sie fand diese Vermutung in eigenen Versuchen bestätigt. Von anderen Autoren (L. Kofler, M. F. W. Dunker, T. Higuchi) sind nur wenig Beiträge zu diesem Thema bekannt.

Das Entstehen von Mischkristallen kann die Identifizierung unbekannter kristalliner Substanzen erschweren, da sich oft völlig neue Kristallformen bilden, die denen der Ausgangssubstanzen nicht mehr gleichen. Sollte der Hinweis M. Brandstätters auf eine gewisse Neigung der Barbiturate zu Mischkristallbildung in den hier durchgeführten Versuchen eine erneute Bestätigung finden, so darf man mit einer großen Vielfalt von Kristallformen rechnen, denn neben den reinen Substanzen sind auch zahlreiche Kombinationspräparate mit Barbituraten im Handel, die alle für toxikologische Fragen in Betracht kommen können.

Wir bedienten uns hauptsächlich der Vakuumsublimation und der "Fe-Cl-J"- Reaktion (einer komplexen Schwermetall - Alkali-Halogen - Reaktion), da sie rasch auszuführende, sehr empfindliche und spezifische Methoden zur Identifizierung unbekannter kristallisierbarer Substanzen, u. a. auch der Barbiturate, darstellen. Ein großer Vorteil liegt in der geringen Beeinflussung durch Verunreinigungen. Die Vakuumsublimation bewirkt im Gegenteil eine weitgehende Reinigung des Materials. Auch bei der "Fe-Cl-J" - Reaktion stören fremde Stoffe wenig. Man kommt bei diesen beiden Methoden mit sehr kleinen Substanzmengen aus, weniger als 1 mg genügt oft für eine Identifizierung. Ein und dieselbe Substanz kann für mehrere Untersuchungen herangezogen wer-

den, da sie durch Vakuumsublimation und "Fe-Cl-J" - Reaktion in den meisten Fällen chemisch nicht verändert wird.

Mikrosublimation und Schmelzpunktbestimmung spielen dagegen eine geringere Rolle, was von M. Brandstätter des öfteren erwähnt wurde. Die Mikrosublimat~~e~~ vieler Barbiturate sehen sich ähnlich, die Schmelzpunkte liegen oft nahe beisammen. Außerdem stören bereits geringste Verunreinigungen, die in Extrakten aus biologischem Material kaum zu vermeiden sind. Auch bei unseren Versuchen schwankten die einzelnen Werte manchmal beträchtlich; selbst bei solchen Fraktionen aus Gemischen, die in ihrem Habitus und bei der "Fe-Cl-J" - Reaktion als Reinsubstanzen imponierten, wichen sie zuweilen von den Normalwerten ab. Während des Schmelzens kann auch Zersetzung einer Substanz bzw. Zerfall eines Mischkristalls eintreten, was hier nicht eigens nachgeprüft wurde.

Barbiturate verfügen über ein sehr starkes Kristallisationsvermögen. Von mehreren Autoren (Goldbach, Opfer-Schaum, Lang und Stephan) wurde betont, daß die "inneren Faktoren", d. h. die spezifischen Eigenschaften, die eine Substanz zur Kristallbildung befähigen, bei diesen Schlafmitteln besonders stark entwickelt seien. Das bedeutet, daß Barbiturate gegenüber "äußeren Faktoren", nämlich unterschiedlichen Versuchsbedingungen, im Verhältnis zu anderen Substanzen relativ wenig empfindlich sind. Wir verglichen unsere Ergebnisse mit den Berichten anderer Autoren (soweit zu diesem Thema Beiträge vorlagen) und fanden bei Bildern und Text in vielen Fällen Übereinstimmung, obwohl die Versuchsbedingungen bei den einzelnen Forschern sicher etwas differierten. Es ergeben sich demnach gute Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Veröffentlichungen.

Besonderen Wert legten wir auf die Bestimmung kristalloptischer Daten, die bei der Mehrzahl unserer untersuchten Gemische durchgeführt werden konnte und die stets eine Verbesserung der Identifizierungsmöglichkeiten bei Vorhandensein geringer Mengen bedeutet. Substanzverluste treten dabei kaum auf. Die kristalloptischen Daten von Neravan, Kalypnon, Sandoptal, Pernocton, Lukraton, Doriden und α -Phenylglutarsäureimid wurden erstmals bestimmt. Viele Sublimat~~e~~ bzw. Komplexe sehen sich bei ober-

flächlicher Betrachtung ähnlich (vgl. die Abbildungen 1 und 67 - Neravan bzw. Eukraton/Veronal -, 28 und 44 - Luminal/Phanodorm bzw. Luminal/Veronal -, 32 und 30 - Luminal/Stadodorm bzw. Luminal/Medomin/Phanodorm -), sie könnten daher zu Verwechslungen Anlaß geben. In ihren kristalloptischen Eigenschaften sind sie aber doch unterschiedlich entwickelt.

Bei vielen Gemischen traten neben den für die Ausgangssubstanzen typischen völlig neue Kristallformen auf. Da diese in einer Anzahl von Fällen durch Mengenverhältnisse nicht beeinflußt wurden, scheint es so zu sein, daß derartige Gemische zur Entwicklung einer bestimmten Kristallform neigen, die als solche für die Identifizierung mitverwertet werden kann. Wir legten uns ferner eine Sammlung von Mikrophotographien der häufiger vorkommenden Kristalle an, um für spätere Untersuchungen bessere Vergleichsmöglichkeiten zu gewinnen.

Zunächst wurden Reinsubstanzen sublimiert, deren Daten noch nicht in ausreichendem Maße bekannt waren, nämlich: Neravan, Kalypnon, Sandoptal, Rectidon, Pernocton und Secobarbital.

Bei Eukraton, Doriden und α -Phenylglutarsäureimid handelt es sich um drei barbituratfreie Substanzen, die jedoch sowohl untereinander als auch mit der Barbitursäure eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Eukraton wird als Antidot bei Schlafmittelvergiftungen gegeben, Doriden ist selbst ein Schlafmittel und α -Phenylglutarsäureimid dessen Abbauprodukt.

Sodann sublimierten wir Gemische aus je zwei Barbituraten:

Luminal - Phanodorm	Sandoptal - Dormovit
Luminal - Stadodorm	Sandoptal - Neravan
Luminal - Veronal	Kalypnon - Pernocton
Pernocton - Veronal	Kalypnon - Secobarbital
Medomin - Phanodorm	Luminal - Medomin - Phanodorm
Medomin - Rectidon	

Es wurden auch einige barbituratfreie Substanzen verwendet (Cholesterin wurde deshalb genommen, weil Extrakte aus biologischem Material oft noch fettige Substanzen enthalten):

Eukraton - Veronal	Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid
Eukraton - Doriden	Doriden - α -Phenylglutarsäureimid

und Veronal - Cholesterin.

Insgesamt konnten die Ergebnisse der Vakuumsublimation in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Völlige Trennung beider Ausgangssubstanzen ergab sich bei: Kalypnon - Pernocton, Sandoptal - Dormovit und Veronal - Cholesterin.
2. 3 Zonen (beide Ausgangssubstanzen in reiner Form mit einer Übergangszone dazwischen) entstanden bei: Pernocton - Veronal, Luminal - Veronal, Eukraton - Veronal, Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid.
3. Mischformen erhielten wir bei Luminal - Phanodorm, Luminal - Stadadorm, Medomin - Phanodorm, Luminal - Medomin - Phanodorm, Medomin - Rectidon, Sandoptal - Neravan, Kalypnon - Secobarbital, Eukraton - Doriden, Eukraton - α -Phenylgl.

In der Mehrzahl der Fälle entsprachen sich die Ergebnisse bei der Vakuumsublimation und der "Fe-Cl-J" - Reaktion, d. h. wo ein Gemisch in Mischformen sublimierte, entstanden solche auch mit "Fe-Cl-J". Diese Übereinstimmung traf in der Regel auch für die einzelnen Fraktionen eines Sublimates zu. Bei einigen der in Gruppe 3 angeführten Gemische konnte allerdings mit "Fe-Cl-J" noch eine Trennung und damit Identifizierung der Ausgangssubstanzen erreicht werden; dies wurde bei den entsprechenden Versuchen vermerkt.

Die Angabe M. Brandstätters, daß Mischkristallbildung bei zweifach substituierten Barbituraten mit einem gemeinsamen Substituenten leichter eintrete, fanden wir nicht eindeutig bestätigt.

Bei Substanzen, die mit "Fe-Cl-J" mehrere Komplexformen bilden wie Phanodorm, Eukraton u. a. war zuweilen die kleinere und wahrscheinlich beständigere Form noch deutlich ausgeprägt, während die übrigen in den Mischkomplexen aufgegangen waren.

Häufig trat eine Trennung, d. h. keine Mischkristallbildung ein, wenn ein kristallin und ein tropfenförmig sublimierendes Barbiturat kombiniert wurden.

Substanzen, die unterschiedliche chemische Struktur aufwiesen (Veronal - Cholesterin, Veronal - Eukraton) sublimierten ge-

trennt.

Eukraton, Doriden und α -Phenylglutarsäureimid dagegen, welche ähnlichen chemischen Aufbau besitzen, bildeten Mischformen.

Veronal konnte bei allen Versuchen in reiner Form wiedergefunden werden, und zwar immer in der 2. oder 4. Modifikation. Luminal aber scheint stark zur Ausbildung von Mischformen zu neigen. Das gleiche gilt von Phanodorm mit Ausnahme der kleinen Sternchen, die sich offenbar sehr leicht bilden.

Wir erhielten ferner bei allen Gemischen mit Luminal und bei mehreren mit Veronal oder Phanodorm orientierte Aufwachsungen.

Eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Ausgangsmenge war in der Mehrzahl der Fälle nicht nachweisbar. Nur bei wenigen Versuchen änderte sich mit dem Mischungsverhältnis auch der Habitus der Kristalle. Bei der "re-Cl-J" - Reaktion war diese Abhängigkeit deutlicher, wenn auch nicht stark, ausgeprägt.

Bei Verwendung nur einer der genannten Methoden ergaben sich wiederholt Unklarheiten, die sich jedoch in der Regel durch Untersuchung mit der zweiten Methode beseitigen ließen. Bei manchen Gemischen muß man beim Vakuumsublimat wie auch bei den Komplexen erst das ganze Präparat durchmustern, bis man auf einige für das Ausgangsmaterial typische Kristalle stößt, da diese zuweilen gegenüber den Mischformen in nur geringer Anzahl vorliegen. Nur bei 3 der insgesamt 16 Gemische konnten wir auf keine Weise Kristalle erhalten, die den Ausgangssubstanzen entsprechen. Bei einigen Gemischen war nur eine der beiden Komponenten in reiner Form wiederzufinden.

In der Mehrzahl der Fälle ließ sich jedoch eine Identifizierung erreichen, sofern man sich dazu mehrerer Untersuchungsmethoden bedient.

VI. Zusammenfassung.

11 Gemische aus je zwei, in einem Fall drei Barbituraten in verschiedenen Mengenverhältnissen sowie 5 Gemische, welche Substanzen mit einer von Barbitursäurederivaten abweichenden

chemischen Struktur enthielten, wurden an Hand von Vakuumsublimation, "Fe-Cl-J" - Reaktion, Mikrosublimation und Schmelzpunktbestimmung auf ihre Fähigkeit zu Mischkristallbildung hin untersucht. An zahlreichen Präparaten wurden kristalloptische Daten gemessen, da auf diese Weise auch kleinere Unterschiede zwischen zwei in ihrem Habitus ähnlichen Kristallen erfaßt werden können. Eine Anzahl von Mikrophographien sollte diese Angaben erläutern und die Identifizierung unbekannter Substanzgemische erleichtern helfen.

Die hier durchgeführten Versuche bestätigen, daß Barbiturate eine ausgesprochene Fähigkeit zu Mischkristallbildung besitzen. Obwohl dadurch die Identifizierung von Gemischen erschwert wird, gelang es uns in den meisten Fällen, durch Heranziehung mehrerer Untersuchungsmethoden die verwendeten Ausgangssubstanzen an Hand ihrer charakteristischen Kristallformen wieder nachzuweisen.

Die von uns erstmals beschriebene Vakuumsublimation der Gemische Luminal - Phanodorm, Luminal - Stadadorm, Luminal - Medomin - Phanodorm, Medomin - Phanodorm, Pernocton - Veronal, Medomin - Rectidon, Sandoptal - Dormovit, Sandoptal - Neravan, Kalypnon - Pernocton, Kalypnon - Secobarbital sowie Veronal - Cholesterin, Eukraton - Veronal, Eukraton - Doriden, Eukraton - α -Phenylglutarsäureimid, Doriden - α -Phenylglutarsäureimid im Temperaturgradienten nach Behrens - Schmidt sowie die ebenfalls erstmals durchgeführte Beschreibung des Kristallhabitus und die kristalloptische Bestimmung mehrerer gut meßbarer Konstanten kann bei toxikologischen Untersuchungsfällen in der forensischen Praxis für die rasche Identifizierung auch kleiner Substanzmengen von Nutzen sein.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen,
Herrn Prof. Dr. Dr. L. Weinig und Herrn Priv.-Doz. Dr. G.
Schmidt für die Überlassung des Themas und für die vielfälti-
gen Anregungen aufrichtig zu danken.

Herrn Präparator O. Opitz danke ich für die Unterstützung bei
Anfertigung der Photographien.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für eine Sachbeihil-
fe, die bei der Durchführung der Arbeit Verwendung fand, an
dieser Stelle nochmals bestens gedankt.

VII. Literaturverzeichnis.

- Arnold W. und Ebert L. Neue Analysenmethoden zur Identifizierung von Arzneimitteln und Giftstoffen. Dtsch. Ztschr. f. gerichtl. Med. 43, 252 (1954).
- Brandstätter M. Isomorphie und Polymorphie bei Barbitursäurederivaten. Z. physik. Chemie A 191, 227 (1942).
- Brandstätter M. Mischkristallbildung bei 2,4-Dinitrophenylhydrazonen. Mikrochemie 32, 33 (1944).
- Brandstätter M. Zur Identifizierung von Barbitursäurederivaten. Mikrochemie 38, 68 (1950).
- Büchi I. und Perlia X. Beiträge zum Nachweis therapeutisch wichtiger Barbiturate. Schweiz. Apoth. Ztg. 29, 290 (1954).
- Burri C. Das Polarisationsmikroskop. Verlag Birkhäuser Basel 1950.
- Cramer F. Einschlußverbindungen. Springer - Verlag 1954.
- Dunker M. W. F. A Further Study of the Reaction of Theophylline with Barbiturates. I. Amer. pharm. Ass., sci. Ed. 32, 311 (1950).
- Fahr W. Über den Nachweis von Schlafmitteln mit komplexen Alkali-Schwermetall-Halogen-Reagenzien. Diss. Erlangen 1954.
- Fischer R. Der toxikologische Nachweis von Schlafmitteln. Arch. d. Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 227, 305 (1939).
- Goldbach H. J. und Opfer-Schaum Schnellverfahren zum toxikologischen Nachweis von Barbitalen. Klin. Wochenschrift 27, 706 (1949).
- Haas W. Kristalloptische Untersuchungen von Mikrosublimaten synthetischer Arzneistoffe. Mikrochemie Emich - Festschrift 83 (1930).
- Hammerschmidt W. Sublimation und kristalloptische Identifizierung als Mikromethoden zum Nachweis von Arzneimitteln und Giften. Diss. Erlangen 1958.
- Higuchi T. und Lach J. L. Investigation of Some Complexes Formed in Solution by Caffeine. I. Amer. pharm. Ass., sci. Ed. 43, 349 (1954).
- Higuchi T. und Kuramoto R. Study of Possible Complex Formation Between Macromolecules and Certain Pharmaceuticals. I. Amer. pharm. Ass., sci. Ed. 43, 398 (1954).
- Janitzki U. Zur Identifizierung der gebräuchlichsten Barbitursäure - Derivate in der toxikologischen Praxis. Diss. Bonn 1953.
- Janus A. Vakuumsublimation mit dem Wärmegradienten von M. Behrens. Diss. Erlangen 1956.

- Kaiser H. Beiträge zum toxikologischen Nachweis wichtiger Barbitursäurederivate unter besonderer Berücksichtigung der Mikrosublimation im Vakuum. Südd. Apoth. Ztg. Stuttgart 1932.
- Kaiser H. und Lang W. Die mikroanalytische Unterscheidung gebräuchlicher Sulfonamide. Arch. d. Pharm. 5, 230 (1952).
- Keenan G. L. Microscopic Identification of Crystalline Substances Listed in Unites States. I. Ass. offic. agric. Chem. 27, 153 (1944).
- Klages F. Lehrbuch der organischen Chemie. 1954.
- Kleber W. Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle. Naturwissenschaften 42, 170 (1955).
- Kofler A. und Fischer R. Über die Polymorphie des Luminals. Arch. d. Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 273, 483 (1935).
- Kofler A. Normale Mischkristallbildung bei einigen sog. massenmorphischen Stoffen. Z. physik. Chemie A 191, 241 (1942).
- Kofler L. Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Mikrochemie 36/37, 283 (1951).
- Kofler L. Thermo - Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Weinheim Verlag Chemie GmbH 1954.
- Kossel W. Zur Theorie des Kristallwachstums. Berlin 1928, 135.
- Lang W. und Stephan H. Über die mikrochemische Identifizierung von Schlafmitteln in der toxikologischen Praxis. Südd. apoth. Ztg. 38, 739 (1950).
- Lüdy - Fenger Mikrochemische Identitätsreaktionen. Pharm. Acta Helvetiae 1944, S. 385.
- Neuhaus A. Orientierte Substanzabscheidungen. Fortschr. d. Mineralogie 29/30, 136 (1950/51).
- Neuhaus A. Über den Einfluß der Gestalt organischer Moleküle und ihrer Lagerung im Kristall auf ihre Befähigung zu orientierter Verwachsung. Jahrb. f. Mineral. A 1-4, 23 (1945 - 1948).
- Neuhaus A. Über Keimbildung und orientierten Stoffabsatz auf artfremden kristallinen Oberflächen. Ztschr. f. Elektrochem. 58, 453 (1952).
- Paulus W. Der qualitative Barbituratnachweis in der forensischen Praxis. Mikrochemie 38, 567 (1951).
- Perlia X. Beiträge zum Nachweis therapeutisch wichtiger Barbiturate. Diss. Zürich 1953.
- Pesez M. M. Sur une nouvelle methode d'identification

- des derives barbituriques. Journ. d. Pharm. et d. Chimie 28, 69 (1938).
- Pfeiffer P. Organische Molekülverbindungen. II. Aufl. 1927
- Schmidt G. Kristalloptische Nachweismethoden in der forensischen Toxikologie. Zeiss-Mitteilungen 1, 95 (1957).
- Schmidt G., Die toxikologische Harnanalyse zum Nachweis von Barbitursäure- und Harnstoffabkömmlingen. Habil.-Schrift Erlangen (1957).
- Schmidt G. Ein Vakuumsublimationsgerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen. Mikrochem. Acta 2, 407 (1959).
- Schmidt W. und Baier E. Lehrbuch der Mineralogie. II. Aufl. 1955.
- Schneiderhöhn H. Einführung in die Kristallographie. Freiburg 1949.
- Schneller J. Das Luminal und sein gerichtsärztlicher Nachweis. Dtsch. Ztschr. f. gerichtl. Med. 7, 259 (1926).
- Siegel H. W. Über den gerichtsärztlichen Nachweis von Vergiftungen durch Schlafmittel der Barbitursäurereihe. Diss. Leipzig 1931.
- Turfitt G. F. The Identification of the Clinically-important Barbiturates. Journ. of Pharm. and Pharmacol. 4, (1947).
- Winkler H. G. F. Strukturen und Eigenschaften der Kristalle. II. Aufl. 1956.

Lebenslauf.

Am 28. Juni 1933 wurde ich als Tochter des Volksschullehrers Fritz Vogel und seiner Ehefrau Elise, geb. Schäfer, in Ansbach geboren. Am Wohnort meiner Eltern, in Sommersdorf, besuchte ich die Volksschule. 1944 wurde ich in die Theresien-Oberrealschule für Mädchen in Ansbach aufgenommen, wo ich 1953 mit dem Abitur abschloß.

Im WS 1953/54 begann ich mit dem Medizinstudium an der Universität Erlangen. Nachdem ich 1956 mit Erfolg die ärztliche Vorprüfung abgelegt hatte, verbrachte ich je ein Semester an den Hochschulen in Freiburg, München und Hamburg. Im Sommer 1958 kehrte ich nach Erlangen zurück, wo ich 1959 meine ärztliche Prüfung bestand.

